UNSYMMETRISCHE HEXAARYLAETHANE

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Albrecht Friederang

aus Konstanz/Deutschland

1967

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0074

UNSYMMETRISCHE HEXAARYLAETHANE

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Albrecht Friederang

aus Konstanz/Deutschland

1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Genehmigt von der Philosophisch-
Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren

Dr. C. A. Grob und Dr. Ch. Tamm

Basel, den 28. Februar 1967

Prof. Dr. H. Huber
Dekan

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. A. Grob ausgeführt.

Ich danke Herrn Professor Grob für seine stete Hilfsbereitschaft und sein reges Interesse an dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1. "Unsymmetrische Hexaarylăthane"	1
1.2. Nur homolytisch dissoziierende unsymmetrische Hexaarylăthane	6
1.3. Frühere Arbeiten auf dem Gebiet der heterolytisch dissoziierenden unsymm. Hexaarylăthane	7
1.4. Problemstellung	10
2. Methoden zur Synthese unsymmetrischer Hexaarylăthane	11
2.1. Gomberg-Methode	11
2.2. Nucleophile Substitution von Triarylmethylhalogeniden durch Triarylcarbanionen	12
2.3. Spezielle Methoden	13
2.4. Wahl der Modellsubstanzen	14
3. Reaktivität der Edukte (Literatur-Uebersicht)	17
3.1. Reaktivität der Triarylcarbenium-Ionen gegenüber nucleophilen Reagentien	18
3.2. Reaktivität der Nitrotritane und ihrer konjugaten Basen	21
4. Eigene Arbeiten zur Synthese unsymmetrischer Hexaarylăthane	27
5. Eigenschaften der unsymmetrischen Hexaarylăthane	39
5.1. Elektronenspektren	39
5.2. IR-Spektren	44
5.3. Leitfähigkeitsmessungen	45
6. Andere voll-organische Salze	47
6.1. Allgemeines	47
6.2. Synthesen	49

Seite

6.3. Eigenschaften der voll-organischen Salze des Cyanoforms 51

7. Zusammenfassung der Resultate 53

8. Experimenteller Teil 57

8.1. Synthesen 58

a) Unsymmetrische Hexaaryläthane 58

b) Voll-organische Salze des Cyanoforms 70

8.2. Spektroskopische Untersuchungen 73

8.3. Leitfähigkeitsmessungen 76

9. Zusammenfassung 81

10. Literaturverzeichnis 83

11. Curriculum vitae 89

THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung

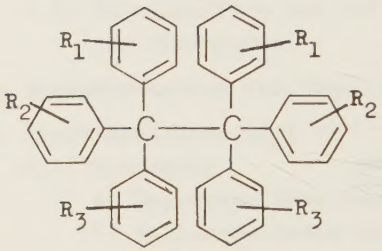
1.1. "Unsymmetrische Hexaaryläthane"

Seit M. Gombergs Entdeckung des Triphenylmethyls [1] ist das Gebiet der freien Radikale, insbesondere dasjenige der "stabilen" Kohlenstoff-Radikale vom Triphenylmethyl-Typ, ausführlich bearbeitet worden [2]. Der Einfluss von Substituenten in den Benzolringen auf die Lage des Gleichgewichts zwischen undissoziiertem Hexaaryläthan und den freien Triarylmethyl-Radikalen wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen eingehend untersucht *).

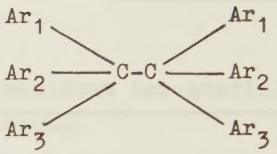
Unseres Wissens beschränken sich diese Arbeiten jedoch praktisch ausschliesslich auf Hexaaryläthane, bei denen die beiden zentralen Kohlenstoff-Atome (gelegentlich "Meso-C-Atome" genannt) die gleichen Substituenten tragen, also auf Verbindungen des Typs 1. Solche Substanzen werden im folgenden "symmetrisch substituierte Hexaaryläthane" oder kurz "symmetrische Hexaaryläthane" genannt.

---

*) vgl. hierzu die Uebersichtsartikel von K. Ziegler, E. Müller und W. Theilacker [3] und die unter [2] zitierte Literatur.

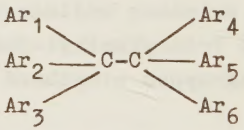


1a



1b

Im Gegensatz hierzu sind die "unsymmetrisch substituierten" oder kurz "unsymmetrischen Hexaarylläthane", also Verbindungen des Typs 2a



2a

noch kaum erforscht. Der Einfachheit halber beschränken sich die folgenden Ausführungen auf unsymmetrische Hexaarylläthane, bei denen die 3 Substituenten eines jeden Meso-Kohlenstoff-Atoms unter sich gleich, von den Substituenten am anderen Meso-C-Atom jedoch verschieden sind, also auf den Strukturtyp 2b

$Ar_3C\text{-}CAr'_3$ 2b wobei $Ar \neq Ar'$

Die unsymmetrischen Hexaarylläthane sind insofern von Interesse, als bei geeigneter Substitution neben oder an Stelle von radikalischer Dissoziation

mit einer heterolytischen Spaltung in Carbenium- und Carbanionen zu rechnen ist *). Nach der Valence-Bond-Theorie (Pauling[4]) ist eine Bindung A-B um so stärker, je grösser der Elektronegativitäts-Unterschied zwischen A und B ist. Die zentrale Bindung in einem polaren unsymmetrischen Hexaaryläthan $Ar_3C-CAr'_3$ sollte daher stärker sein, als man auf Grund der durchschnittlichen Bindungsstärke der entsprechenden symmetrischen Aethane Ar_3C-CAr_3 und $Ar'_3C-CAr'_3$ erwarten würde. Der Substituenten-Einfluss auf die Elektronegativität von Trityl-Radikalen **) kann nach R. W. Taft et al. [7] aus Messungen der elektromotorischen Kraft der Systeme

$$R^+ + e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\ R\text{-}R \ (\text{in } CH_3CN) \quad \text{und}$$

$$R^- - e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\ R\text{-}R \ (\text{in } (CH_3)_2SO)$$

und den daraus berechneten Aenderungen der freien Energie ΔF^o für die Reaktionen

$$R^+ + \tfrac{1}{2}\ (R_o\text{-}R_o) \rightleftharpoons R_o^+ + \tfrac{1}{2}\ (R\text{-}R) \quad \text{und}$$

$$R^- + \tfrac{1}{2}\ (R_o\text{-}R_o) \rightleftharpoons R_o^- + \tfrac{1}{2}\ (R\text{-}R)$$

---

*) Ausgehend von der Beobachtung, dass Lösungen von Hexaphenyläthan in flüssigem Schwefeldioxid den elektrischen Strom leiten, wurde lange Zeit angenommen, dass auch symmetrische Hexaaryläthane in Ionen dissoziieren können [5]. H.P. Leftin und N.N. Lichtin [6] haben aber gezeigt, dass diese Leitfähigkeit nur nach Reaktionen mit gelöstem Sauerstoff auftritt und somit auf Ionisation des Peroxids zurückzuführen ist.

**) Trityl = Triphenylmethyl
Tritan = Triphenylmethan

abgeschätzt werden (R_o = unsubstituierte Tritylgruppe, R = para-substituiertes Derivat). Die Differenz $\Delta F^o(R^-) - \Delta F^o(R^+)$ entspricht nämlich der Aenderung der freien Energie der Reaktion

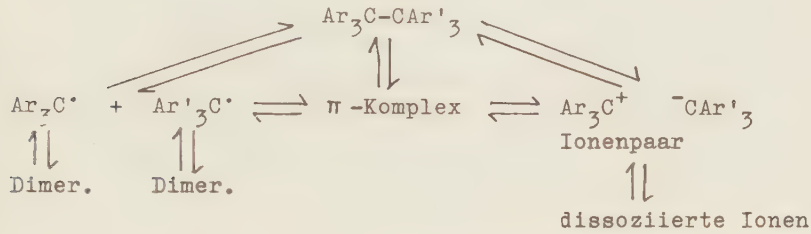
$$R^- + R_o^+ \rightleftharpoons R^+ + R_o^-$$

und ist somit ein Mass für den Einfluss des Para-Substituenten auf die Elektronegativität nach Mulliken [9]. Die $\Delta F^o(R^-)$- und $\Delta F^o(R^+)$-Werte sind nicht für dasselbe Lösungsmittel bekannt, daher kann der Substituenten-Einfluss auf die Elektronegativität des Tritylradikals nur abgeschätzt werden. Für eine Anwendung auf das in der vorliegenden Arbeit behandelte Problem sind bisher leider nicht genügend Zahlenwerte von $\Delta F^o(R^-)$ und $\Delta F^o(R^+)$ bekannt.

Bei unsymmetrischen Hexaaryläthanen sind mehr Reaktionsmöglichkeiten denkbar als bei symmetrischen:

a) Homolyse zu den Radikalen $Ar_3C^\cdot$ und $Ar'_3C^\cdot$;
b) Heterolyse zu Carbenium-Ion Ar_3C^+ und Carbanion Ar'_3C^-;
c) Bildung von Charge-transfer-Komplexen aus den beiden Ionen;
d) Ein Elektron-Uebergang vom Carbanion zum Carbenium-Ion unter Radikalbildung;
e) Dimerisierung von $Ar_3C^\cdot$;
f) Dimerisierung von $Ar'_3C^\cdot$.

Folgendes Reaktionsschema veranschaulicht diese Prozesse, welche eventuell durch die Wahl des Lösungsmittels *) beeinflusst werden können:



Zudem sind die Teilchen $Ar_3C^{\cdot}$, $Ar'_3C^{\cdot}$, Ar_3C^{+} und Ar'_3C^{-} häufig unstabil, wenn nicht in inerten Medien gearbeitet wird; daher sind irreversible Folge-Reaktionen, z.B. mit Luft-Sauerstoff, zu erwarten.

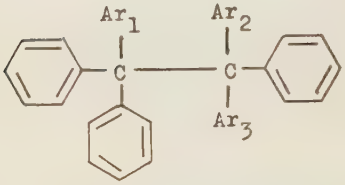
---

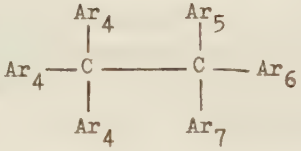
*) Zum Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Ionen- oder Radikalbildung von Tris- (p-nitrophenyl)-methyl-bromid 26a und -nitrat 26b siehe [8].

$(p\text{-}NO_2)\text{-}C_6H_4)_3C\text{-}X$ 26a: X = Br; 26b: X = ONO_2

1.2. Nur homolytisch dissoziierende unsymmetrische Hexaaryläthane

Man sollte annehmen, dass unsymmetrische Hexaaryläthane, welche keine oder nur schwach polare Substituenten aufweisen, wie die symmetrischen Hexaaryläthane nur homolytisch dissoziieren können. Dies ist auch der Fall bei den von C. S. Marvel und Ch. M. Himel [10] sowie T.-L. Chu und S. I. Weissman [11] erwähnten Verbindungen 3a bis 3g.





3a : Ar_1 = o-Cl-Phenyl
Ar_2 = o-Br-Phenyl
Ar_3 = Phenyl

3b : Ar_1 = o-Tolyl
Ar_2 = 1-Naphthyl
Ar_3 = Phenyl

3c : $Ar_1 = Ar_2 = Ar_3$ = o-Tolyl

3d : $Ar_1 = Ar_2 = Ar_3$ = p-(tert. Amyl)-phenyl

3e : $Ar_1 = Ar_2 = Ar_3$ = p-(tert.Butyl)-phenyl

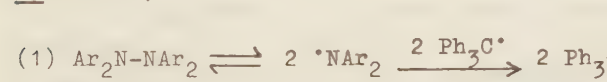
3f : Ar_4 = p-Biphenylyl
$Ar_5 = Ar_6 = Ar_7$ = 2-Naphthyl

3g : Ar_4 = p-Xenyl
Ar_5 = Phenyl
Ar_6 = p-Xenyl
Ar_7 = 1-Naphthyl

Diese "wenig unsymmetrischen" Hexaaryläthane wurden nach dem Gombergschen Verfahren durch Umsetzung der entsprechenden Chloride mit Silber oder durch Vereinigen der getrennt hergestellten Radikale erhalten. Sie konnten zwar weder in Substanz noch in Lösung in einheitlicher Form erhalten werden; doch wurde auf Grund der aus den magnetischen Suszeptibilitäten berechneten Dissoziationsgrade (die kleiner sind als die Mittelwerte der beiden entsprechenden symmetrischen Hexaaryläthane) [10] bzw. auf Grund von Abweichungen der Lichtabsorption vom Lambert-Beerschen Gesetz [11] auf ihre Bildung geschlossen.

1.3. Frühere Arbeiten auf dem Gebiet der heterolytisch dissoziierenden unsymmetrischen Hexaaryläthane

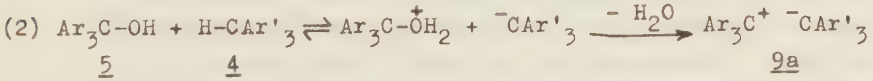
Von der Beobachtung Wielands [12] ausgehend, dass die durch Dissoziation der ditertiären aromatischen Hydrazine 11 entstehenden Diaryl-Stickstoff-Radikale 12 mit Triphenylmethyl-Radikal Triphenylmethyl-diaryl-amine 13 bilden,



(1) $Ar_2N\text{-}NAr_2 \rightleftharpoons 2\ {}^{\bullet}NAr_2 \xrightarrow{2\ Ph_3C^{\bullet}} 2\ Ph_3C\text{-}NAr_2$ *)

11 12 13

versuchte M. Rebek, Derivate des Triphenylcarbinols 5a mit C-H-aciden Derivaten des Triphenylmethans 4a und des Diphenylamins umzusetzen [13]:



(2) $Ar_3C\text{-}OH + H\text{-}CAr'_3 \rightleftharpoons Ar_3C\text{-}\overset{+}{O}H_2 + {}^{-}CAr'_3 \xrightarrow{-\ H_2O} Ar_3C^{+}\ {}^{-}CAr'_3$

5 4 9a

---

*) Ph = Phenyl-Rest

4a: Ar' = C_6H_5; 4b: Ar' = 2,4-Dinitrophenyl- (Formel vgl. S. 15)

5a: Ar = C_6H_5; 5b: Ar = (p-Me_2N)-C_6H_4

So erhielt er beim Erhitzen der Lösungen von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-methanol 5b (Carbinolbase des Kristallvioletts) und Tris-(2,4-dinitrophenyl)-methan 4b (abgekürzt Hexanitrotritan genannt) in Aceton oder Nitrobenzol ein intensiv gefärbtes Produkt, welches nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung unter Wasserabspaltung und Aufnahme von 3 Mol Kristallisations-Aceton entstanden war. Der Reaktionsverlauf wurde durch Messung der Leitfähigkeitsänderung verfolgt.

Ar'_3C-H Ar' = 2,4-Dinitrophenyl
4b

Ar_3C-OH Ar = p-Dimethylaminophenyl
5b

Rebek formuliert allerdings die Reaktion noch wie folgt:

"Pseudo-Base ⟶ Wahre Base
Pseudo-Säure ⟶ Wahre Säure
Wahre Base + wahre Säure ⟶ Farbstoff-Salz + H_2O"

wobei er unter "Pseudo-Base" die Verbindung 5b versteht, während die "wahre Base" ein Isomeres von 5b mit ionischer Bindung zwischen Triarylcarbeniumion und Hydroxylion sein soll. Analog versteht er unter "Pseudo-Säure" die Verbindung 4b, unter "wahrer Säure" ihre aci-Nitro-Form. Mit der heutigen Auffassung über Säure-Base-Reaktionen ist die Umsetzung gemäss Gleichung (2) (Seite 7) zu formulieren: Die Säure Hexanitrotritan 4b protoniert also die

Hydroxylgruppe von 5b, welche anschließend unter Austritt von Wasser ionisiert.

Das so hergestellte, unseres Wissens erste "vollorganische Salz" *) Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 9a **) ist in Wasser, Aether und Petroläther schwer, in anderen organischen Lösungsmitteln gut löslich, besonders in Aceton. Durch Säuren oder Basen wird das Salz

$Ar_3C^+ \ ^-CAr'_3$ (9a) $\qquad Ar_3C—CAr'_3$ (9b)

$Ar_3C^+ \ ^-NAr''_2$ (10a) $\qquad Ar_3C—NAr''_2$ (10b) $\qquad H—NAr''_2$ (14)

Ar = p-Dimethylaminophenyl
Ar' = 2,4-Dinitrophenyl
Ar''= 2,4,6-Trinitrophenyl

unter Rückbildung einer Komponente zersetzt. Wie erwähnt, leiten seine Lösungen in Aceton oder Nitrobenzol den elektrischen Strom. Farblose oder nur schwach gefärbte kovalente Verbindungen 9b bzw. 10b konnten von Rebek weder bei diesem Salz noch bei den entsprechenden Stickstoff-Verbindungen wie z.B. dem Salz 10a (aus Kristallviolett-Carbinolbase 5b und Hexanitrodiphenylamin 14) isoliert werden.

---

*) Für Salze aus mesomeren Carbenium-Ionen und mesomeren Carbanionen wird in dieser Arbeit der Begriff "vollorganische Salze" vorgeschlagen.

**) Zur Nomenklatur von Carbenium- und Carbanionen vgl. [14].

Nach Abschluss der in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Untersuchungen gelangte uns zur Kenntnis, dass J. E. Leffler et al. vergeblich versucht hatten, polar substituierte unsymmetrische Hexaaryläthane herzustellen. Die Ergebnisse sind in der Originalliteratur nicht publiziert, sie werden lediglich in Lefflers Buch "The Reactive Intermediates of Organic Chemistry" (Interscience Publ., New York - London, 1956) erwähnt. Leffler schreibt dort auf Seite 17/18:

"Attempts in the author's laboratory to prepare highly unsymmetrical, and hence possibly ionic, ethanes have been unsuccessful. The electron-releasing substituents needed in one-half of the molecule facilitate various reactions leading to the destruction of the radicals. In any case, no product having the properties to be expected of the unsymmetrical ethane or ion complex shown below could be isolated:

$(p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-})_3\ C^+ \qquad {}^-C(\text{-}C_6H_4\text{-}p\text{-}NO_2)_3 \qquad$ 15 "

1.4. Problemstellung

Ziel der nachstehend beschriebenen Untersuchungen war die Herstellung unsymmetrischer Hexaaryläthane des Typus $Ar_3C\text{-}CAr'_3$ 2b und die Untersuchung ihrer Eigenschaften. Insbesondere sollten unsymmetrische Hexaaryläthane mit polaren Substituenten hergestellt werden, welche die heterolytische Dissoziation in Carbenium- und Carbanionen ermöglichen.

Im folgenden werden zunächst denkbare Wege zur Synthese solcher Verbindungen diskutiert.

2. Methoden zur Synthese unsymmetrischer Hexaaryläthane

2.1. Gomberg-Methode

Symmetrische Hexaaryläthane werden allgemein nach dem klassischen Verfahren Gombergs durch Reaktion der entsprechenden Triarylmethyl-Halogenide mit Metallen (z.B. Ag, Zn, Cu oder Hg) in inerten Lösungsmitteln wie Aether, Benzol oder Petroläther hergestellt. Wegen der Reaktionsfähigkeit der entstehenden Radikale muss auf sorgfältigen Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit geachtet werden.

Bei der Anwendung dieser Reaktion auf die Herstellung unsymmetrischer Hexaaryläthane entsteht nach den Beobachtungen von C. S. Marvel und Ch. M. Himel [10] (siehe Seite 6) bevorzugt das gewünschte unsymmetrische Produkt; die gleichzeitige Bildung der beiden möglichen symmetrischen Hexaaryläthane gemäss (3)

$$(3)\quad Ar_3C\text{-}Cl + Ar'_3C\text{-}Cl \xrightarrow[-\ AgCl]{Ag} \begin{cases} Ar_3C\text{-}CAr_3 \\ Ar_3C\text{-}CAr'_3 \\ Ar'_3C\text{-}CAr'_3 \end{cases}$$

ist jedoch nicht auszuschliessen. Diese Nebenreaktionen spielen keine Rolle, wenn die 3 Produkte entsprechend dem Schema auf Seite 5 miteinander in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht stehen. Zur Darstellung stark polarer unsymmetrischer Hexaaryläthane, bei denen nicht mit einem Gleichgewicht zwischen Hexaaryläthan und den entsprechenden Radikalen zu rechnen ist, scheint die Gomberg-Methode dagegen weniger geeignet.

2.2. Nucleophile Substitution von Triarylmethylhalogeniden durch Triarylcarbanionen

(4) $Ar_3C\text{-}Y + Ar'_3C^-M^+ \xrightarrow{-MY} Ar_3C^+ + {}^-CAr'_3 \rightleftharpoons Ar_3C\text{-}CAr'_3$

M^+ = Metall-Kation, z. B. Na^+ oder Ag^+
Y = nucleofuge Gruppe, z. B. Cl

Formal betrachtet, handelt es sich hier um eine doppelte Umsetzung. Bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels und des Metallkations sollte entweder das anorganische oder das organische Salz ausfallen. Gerade für stark polar substituierte und daher vorherrschend ionisierte Hexaaryläthane dürfte dieses Verfahren am zweckmässigsten sein. Eine Abart dieser Reaktion ist die von Rebek [13] entdeckte, in Abschnitt 1.3. bereits erwähnte Wasserabspaltungsmethode, die in der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht wurde. Das Nucleofug Y ist hier statt des Halogens die protonierte Hydroxylgruppe.

Von W. E. Bachmann [15] wurde zur Synthese von Pentaaryläthanen eine Modifikation dieser Reaktion verwendet: Aus einem Triarylmethylbromid wird durch Reaktion mit Natrium-Amalgam in Benzol das entsprechende Natriumsalz 7 hergestellt. Dieses reagiert mit einem Benzhydrylhalogenid 16 unter Abspaltung von NaBr in guter Ausbeute zum gewünschten Pentaaryläthan 17 :

(5) $Ar_3C^-\ Na^+ + Ph_2CH\text{-}Br \longrightarrow Ar_3C\text{-}CHPh_2 + NaBr$

7 16 17

Ar = z. B. p-Biphenylyl

Als nucleophile Komponente sollten auch Grignard-Verbindungen von Triarylmethylhalogeniden 18 verwendbar sein:

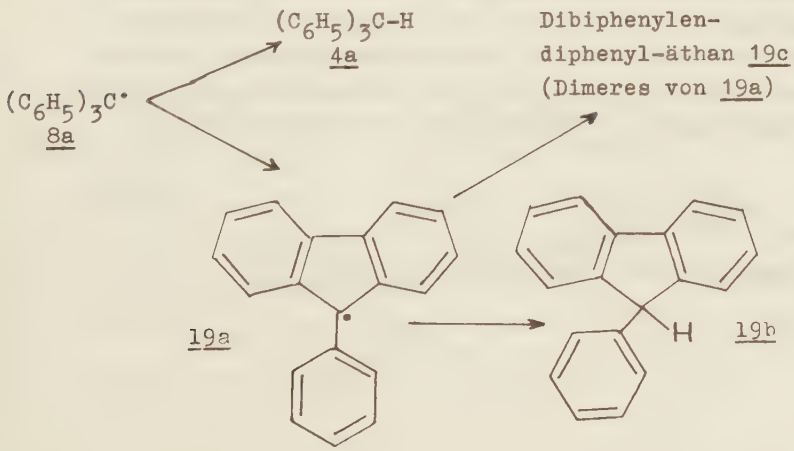
(6) $Ar_3C\text{-}Br \xrightarrow{Mg} Ar_3CMgBr \xrightarrow{Br\text{-}CAr'_3} Ar_3C\text{-}CAr'_3 + MgBr_2$

18

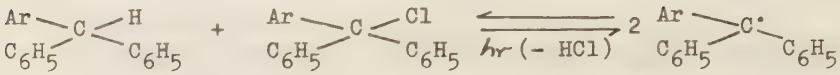
In der Tat ist auch dieses Verfahren zur Herstellung von Pentaaryläthanen [15] und von symmetrischen Hexaaryläthanen [16] erfolgreich erprobt worden.

2.3. Spezielle Methoden

Gewisse Triphenylmethyl-Derivate $(C_6H_5)_3C\text{-}X$ (X = Cl,Br,OH,H) zerfallen bei der Bestrahlung mit UV-Licht (in Cyclohexan bei Zimmertemperatur, in Aethanol bei 77°K) in Triphenylmethyl-Radikale 8a, die unter diesen Bedingungen allerdings rasch zu Triphenylmethan 4a und dem 9-Phenyl-fluorenyl-Radikal 19a disproportionieren. Das Radikal 19a dimerisiert zu Dibiphenylen-diphenyläthan oder bildet unter Aufnahme eines Protons 9-Phenyl-Fluoren 19b [17]:



Aehnliche Reaktionen sind schon seit langer Zeit bekannt, z. B. [18]: (Ar = p-Biphenylyl)



Diese Tatsachen lassen vermuten, daß auch unsymmetrische Hexaaryläthane auf photochemischem Weg gebildet werden können.

2.4. Wahl der Modellsubstanzen

Wie unter 1.2. erwähnt, sind die Eigenschaften "wenig unsymmetrischer" Hexaaryläthane wie der Verbindungen 3 (Seite 6) offenbar von denen der symmetrischen Analoga nicht wesentlich verschieden. Bei stark unsymmetrischen Derivaten hingegen sollte auf Grund quantenmechanischer Ueberlegungen die zentrale Aethan-Bindung wesentlich stabiler sein. In diesem Falle wäre zudem mit heterolytischer Dissoziation zu rechnen *).

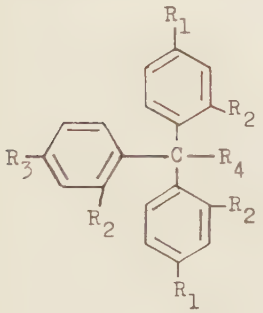
Aus präparativen Gründen kommen als elektronenstossende (+M)-Substituenten **) für den kationoiden Molekülteil in erster Linie Amino-Gruppen in Betracht, wie sie in den Salzen der leicht zugänglichen Triphenylmethan-Farbstoffe enthalten sind. Als elektronenziehender (-M)-Substituent **) für die anionoide Molekülhälfte

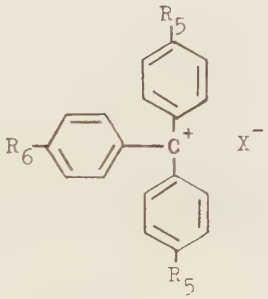
---

*) vgl. Seite 2/3)

**) Nomenklatur nach Jngold; vgl. z. B. [19].

wurde - ebenfalls aus präparativen Gründen - die Nitro-Gruppe gewählt. Es stellte sich somit die Aufgabe, Triphenylmethane mit verschiedener Zahl von Nitro-Gruppen, z. B. Tris-(p-Nitrophenyl)-methan 4c (abgekürzt Trinitrotritan genannt) und Hexanitrotritan 4b, zu synthetisieren, und ihre konjugaten Basen 7b und 7c mit Triphenylmethan-Farbstoff-Salzen, z. B. Kristallviolett 6b, Malachitgrün 6c oder Parafuchsin 6d, umzusetzen. Durch schrittweise Verminderung der Zahl der Substituenten sollte versucht werden, den Substitutionsgrad zu ermitteln, bei welchem der Uebergang zwischen voll-organischem Salz und kovalentem unsymmetrischen Hexaaryläthan bzw. den durch Homolyse daraus gebildeten Radikalen eintritt.





4a: $R_1=R_2=R_3=R_4=H$

4b: $R_1=R_2=R_3=NO_2$; $R_4=H$

4c: $R_1=R_3=NO_2$; $R_2=R_4=H$

5a: $R_1=R_2=R_3=H$; $R_4=OH$

5b: $R_1=R_3=N(CH_3)_2$; $R_2=H$; $R_4=OH$

5c: $R_1=N(CH_3)_2$; $R_2=R_3=H$; $R_4=OH$

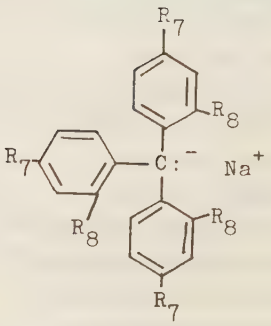
5d: $R_1=R_3=NH_2$; $R_2=H$; $R_4=OH$

6a: $R_5=R_6=H$

6b: $R_5=R_6=N(CH_3)_2$

6c: $R_5=N(CH_3)_2$; $R_6=H$

6d: $R_5=R_6=NH_2$



7a: $R_7=R_8=H$

7b: $R_7=R_8=NO_2$

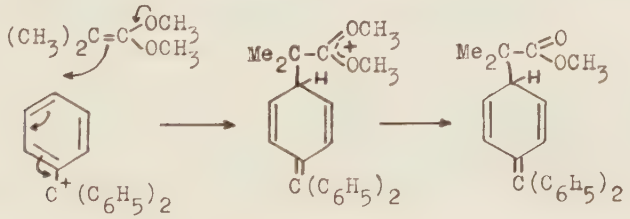
7c: $R_7=NO_2$; $R_8=H$

3. Reaktivität der Edukte (Literatur-Uebersicht)

Für die Herstellung unsymmetrischer Hexaaryläthane ist die Reaktionsfähigkeit der Nitrotritane 4b und 4c, ihrer konjugaten Basen 7b und 7c und der mesomeren Kationen vom Kristallviolett-Typ 6b einerseits und der entsprechenden Radikale 8b, 8c, 8d andererseits von entscheidender Bedeutung. Es sei daher eine kurze Uebersicht über wichtige frühere Arbeiten gegeben.

Gegen die Benennung mesomerer Kationen von der Art des Kristallvioletts 6b als "Carbenium-Ionen" könnte eingewendet werden, die Ladungsschwerpunkte seien bevorzugt an den N-Atomen (chinoide Grenzformeln) und es handle sich somit gar nicht um echte Carbenium-Ionen, sondern eher um Immonium-Ionen [81]. Für die Bezeichnung "Carbenium-Ion" spricht aber, dass diese ambidenten Kationen nucleophile Reagentien bevorzugt am Carbenium-C-Atom koordinieren, wie im folgenden vielfach belegt wird. Reaktionen in anderen Stellungen sind vergleichsweise selten; eine solche Ausnahme beim Trityl-Kation wurde von S. Winstein et al. [20] nachgewiesen:

(7)



Analog argumentiert E. S. Gould [21] für den Fall der mesomeren Carbanionen. Die in Abschnitt 3.2. besprochenen Nitrotriphenylmethid-Ionen 7b und 7c sind ambidente Nucleophile; doch auch sie reagieren bevorzugt am Meso-C-Atom [42].

3.1. Reaktivität der Triphenylcarbenium-Ionen gegenüber nucleophilen Reagentien

Diese Kationen bilden mit starken Nucleophilen in reversibler Weise farblose Addukte, z. B. mit Triphenylphosphin [22] in den Lösungsmitteln Dioxan, Tetrahydrofuran, Chloroform, Nitrobenzol oder Pyridin *):

(8) $Ar_3C^+X^- + Ph_3P \rightleftharpoons Ar_3C-\overset{+}{P}Ph_3\ X^-$

Ar_3C^+ = 6b, 6c, 6d; **) X^- = Cl^-, $C_2O_4^{-2}$

Beim Verdünnen mit Aethanol werden die Ausgangsmaterialien quantitativ zurückgebildet. Diese Komplexbildung wurde kürzlich von G. Buttgereit und G. Scheibe ausführlich untersucht [23]. Diese Autoren versuchten, bei den Gleichgewichten

(9a) $Ar_3C^+ + X^- \rightleftharpoons Ar_3C-X$ bzw.

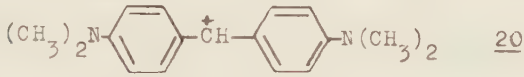
(9b) $R^+ + B-H \overset{K_1}{\rightleftharpoons} R-\overset{+}{B}-H \overset{K_2}{\rightleftharpoons} R-B + H^+$

---

*) Auch unsubstitutiertes Triphenylcarbenium-Ion koordiniert selbstverständlich Nucleophile; daher entfärben sich Lösungen dieses Ions in Aether [82].

**) Formeln siehe Seite 15

(wobei R^+ = 6b, 6c *) und 20 (Michlers Hydrolblau) und BH = Piperidin, Pyrrolidin und Diäthylamin) Zusammenhänge zwischen Gleichgewichtslage und Struktur der beteiligten Moleküle zu messen und so ein Mass für die Elektrophilie am Verknüpfungsatom zu erhalten. Wie die spektrophotometrische Untersuchung zeigte, war der Verknüpfungsort immer am Meso-Kohlenstoff-Atom. In einigen Fällen wurden die Addukte isoliert.



20

Ar_3C-CN 21 Ar_3C-OCH_3 22 mit Ar = p-Dimethylaminophenyl

Aehnliche Untersuchungen werden zur Zeit von E. Kwiatkowski et al. [24] durchgeführt. Aus spektrophotometrischen Messungen der Reaktionen des Kristallviolett-Kations 6b mit primären und sekundären aliphatischen sowie mit cyclischen Aminen (z. B. Piperidin, Piperazin und Morpholin) in Tetrahydrofuran oder Methanol und mit $POCl_3$ in Chloroform schliesst Kwiatkowski, dass zwei verschiedene 1 : 1-Komplexe gebildet werden, nämlich ein "Coordination complex" (vermutlich mit kovalenter Bindung) und ein "Outer complex" (ein Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex im Sinne Brieglebs [25]). Weitere Derivate, die durch Koordination eines Nucleophils an das Carbenium-C-Atom der Triarylcarbenium-Ionen entstehen, sind z. B. Tris (p-dimethylaminophenyl)-

*) Formeln siehe Seite 15

acetonitril 21 [26), 27)] und Tris-(p-dimethylamino-phenyl)-carbinyl-methyl-äther 22 [28)]. Der Mechanismus der Reaktion von CN^- und OH^- mit Triphenylmethan-Farbstoffen wurde von J. C. Turgeon und V. K. LaMer [37)] sowie von S. R. Adisesh [29)] spektrophotometrisch untersucht.

Die Kationen der Di- und Triphenylmethan-Farbstoffe koordinieren also Nucleophile am Carbenium-C-Atom. Die Elektrophilie des Kations ist um so kleiner, je stärker es durch elektronenliefernde (+M)-Gruppen substituiert ist. Ob die bekannte scheinbare Anomalität der Lichtabsorptionsänderung beim Uebergang von Kristallviolett 6b zu Malachitgrün 6c *) mit der Elektrophilie am Meso-C-Atom parallel läuft, geht aus den zitierten Arbeiten nicht hervor.

---

*) Nach der Farbentheorie von Dilthey und Wizinger wirken elektronenliefernde (+M)-Substituenten in Triphenylmethan-Farbstoffen bathochrom (farbvertiefend). Beim Uebergang von Malachitgrün 6c zu Kristallviolett 6b wird dagegen das Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellenlängen verschoben, der dritte elektronenliefernde Substituent wirkt also hypsochrom. Auch das Diphenylcarbenium-Ion absorbiert bei längeren Wellenlängen als das Triphenylcarbenium-Ion [59a)]. Dies spricht dafür, dass in erster Linie sterische Effekte für diese "Inversion der Auxochrome" entscheidend sind. Näheres hierzu bei R. Wizinger [30)]; zur theoretischen Erklärung vgl. [31)].

3.2. Reaktivität der Nitrotritane und ihrer konjugaten Basen

Literatur-Angaben über pK_a'-Werte des Trinitrotritans 4c in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1: Scheinbare pK_a'-Werte des Trinitrotritans 4c | zum Vergleich: scheinbare pK_a'-Werte des Tritans 4a

Lösungsmittel	pK_a'-Wert	Lit.	Lösungsmittel	pK_a'-Wert	Lit.
Aethanol	17,44	32)	Cyclohexylamin	31,5	35)
Hydrazin/H_2O	14,67	33)	Benzol	33	35)
$(CH_3)_2SO$/EtOH	14,32	34)	$(CH_3)_2SO$	27,2	35)

$(C_6H_5)_3C\text{-}H$ (4a) $\quad ((o,p\text{-}O_2N)_2C_6H_3)_3C\text{-}H$ (4b) $\quad (p\text{-}O_2N\text{-}C_6H_4)_3C\text{-}H$ (4c)

Eine genaue Aciditätsbestimmung des Hexanitrotritans 4b ist bisher nicht durchgeführt worden. Doch ist Hexanitrotritan stärker sauer als Trinitrotritan, wie aus der Beobachtung folgt, dass seine Lösung in Aceton mit wässriger Natronlauge titriert werden kann *).

Die Lage des Absorptionsmaximums des Trinitrotriphenylmethid-Ions 7c hängt vom Lösungsmittel sowie (bei allen Lösungsmitteln ausser Acetonitril) vom Gegen-Ion ab, wie Tabelle 2 zeigt. Zur Erklärung dieses Effekts wird angenommen, daß die Ionen vorwiegend als Ionenpaare vorliegen.

*) Es wurde vorgeschlagen, die Substanz als Indikator in nicht-wässrigen Lösungsmitteln zu verwenden 36).

Je "intimer" das Ionenpaar ist, desto mehr ist λ_{max} hypsochrom (d. h. nach kürzeren Wellenlängen) verschoben.

$((o,p\text{-}O_2N)_2\ C_6H_3)_3\ C^-\ M^+$ (7b) $\qquad (p\text{-}O_2N\text{-}C_6H_4)_3\ C^-\ M^+$ (7c)

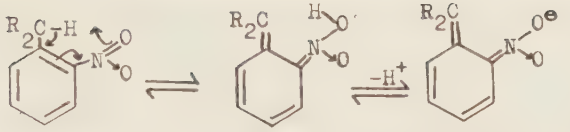
TABELLE 2: Abhängigkeit des Absorptionsmaximums des Trinitrotriphenylmethid-Ions 7c vom Lösungsmittel und vom Gegenion:

Lösungsmittel	Gegenion	λ_{max} (nm)	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Autoren
Aethanol	Na^+	582	a)	34)
$(CH_3)_2SO/C_2H_5OH$	Na^+	703	1,93	34)
Dimethoxyäthan	Na^+	685	3,40	38)
Dimethoxyäthan	K^+	770	4,77	38)
Tetrahydrofuran	Na^+	668	3,17	38)
Tetrahydrofuran	K^+	780	4,19	38)
Pyridin	Na^+	820	5,95	38)
Pyridin	K^+	825	6,79	38)
Acetonitril	Na^+	800	5,88	38)
Acetonitril	K^+	800	6,05	38)

a) = nicht angegeben

Untersuchungen der Lösungsmittel-Abhängigkeit der Absorption des Hexanitrotriphenylmethid-Ions 7b sind bisher nicht bekannt.

Bei ortho-Nitro-Toluol-Derivaten besteht die Möglichkeit eines tautomeren Gleichgewichts, bei welchem die Abspaltung des Protons über die aci-Nitro-Form verläuft:

(10) 

23 mesomeres Anion

J. D. Margerum et al. [39] fanden, dass Substanzen mit diesem Strukturmerkmal, darunter auch Hexanitrotritan 4b, phototrop sind; d. h. unter Lichteinwirkung entsteht ein angeregter Zustand, in welchem ein Proton zum Sauerstoff der Nitro-Gruppe gewandert ist. Die entstehende ortho-chinoide aci-Nitro-Form 23 ist im Falle des Hexanitrotritans intensiv blau gefärbt, ihr Absorptionsmaximum ist mit jenem der konjugaten Base identisch. (λ_{max} der aci-Nitro-Form in Methanol bei -7°: 715 nm, λ_{max} der konjugaten Base in Methanol ebenfalls 715 nm). Andererseits ionisiert Trinitrotritan 4c normal, wie Deuterium-Austausch-Versuche zeigten [34]. (Vgl. auch die kinetische Untersuchung der Reaktion mit Aethylat-Ion [40]). Für die in dieser Dissertation bearbeitete Problemstellung ist es ohne besondere Bedeutung, ob das Tris-(2,4-Dinitrophenyl)-methid-Ion 7b direkt durch H^+-Abspaltung aus Hexanitrotritan 4b entsteht oder über die aci-Nitro-Form 23, da in beiden Fällen dasselbe mesomere Anion gebildet wird.

Wie schon A. Hantzsch und F. Hein [41] beobachteten, sind die Salze des Trinitrotritans sehr unbeständig. Ihre Vermutung, die Unbeständigkeit werde durch den bei der Darstellung nicht zu vermeidenden Ueberschuss an Aethylat verursacht, wurde von K. Ziegler und E. Boye 42) widerlegt. Nach diesen Autoren ist das Trinitrotriphenylmethid-Ion 7c gegen Basen beständig, jedoch extrem empfindlich gegen Sauerstoff. Nach Beobachtungen von G. A. Russell und E. G. Janzen [43] wird die dabei eintretende Oxidation durch überschüssiges Kalium-tert.-Butylat in tert. Butyl-

alkohol sogar verlangsamt. Der Mechanismus dieser Oxidations-Reaktion wurde von M. F. Hawthorne und G. S. Hammond [44] untersucht. Normalerweise reagieren relativ stabile Carbanionen (z. B. aus Grignard-Verbindungen) mit Sauerstoff ausschliesslich zu Hydroperoxiden. Im Fall des Trinitrotriphenylmethids 7c entsteht aber neben Tris-(p-Nitrophenyl)methyl-hydroperoxid 24 in beträchtlicher Menge Tris-(p-Nitrophenyl)-carbinol 25 neben Spuren von p-Nitrophenol. Nach Hawthorne und Hammond entsteht das Carbinol 25 durch Ein-Elektron-Uebergang vom Carbanion 7c auf das Hydroperoxid 24 nach Mechanismus (11):

$$(11)\quad \underset{\mathbf{7c}}{Ar'_3C^-} + \underset{\mathbf{24}}{Ar'_3C\text{-}O\text{-}OH} \xrightarrow[-OH]{} \underset{\mathbf{8c}}{Ar'_3C^\cdot} + Ar'_3CO^\cdot \xrightarrow{EtOH} \underset{\mathbf{25}}{Ar'_3C\text{-}OH}$$

Ar' = p-Nitrophenyl

Dieser Ein-Elektron-Transfer zwischen Tris-(p-Nitrophenyl)-methyl-Radikal 8c und Tris-(p-Nitrophenyl-)methid-Ion 7c wurde von M. Th. Jones und S. I. Weissman [38] mit Hilfe der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) untersucht.

Das Trinitrotrityl-Radikal 8c, das nach Ziegler und Boye [42] aus dem entsprechenden Natrium-Salz 7c und Tris-(p-Nitrophenyl-)brommethan 26a gemäss Gleichung (12) leicht erhältlich ist, ist eines der stabilsten Triarylmethyl-Radikale. Nach Suszeptibilitätsmessungen hat es keine Tendenz zur Kolligation zum Hexaaryläthan [45], hingegen ist es sehr reaktionsfähig gegenüber O_2: Die grün gefärbte Substanz geht bei kurzem Stehenlassen an Luft in das gelbe Peroxid 27 über [46], welches nach R. Binaghi [47] auch durch Nitrieren von Hexaphenyläthan zugänglich ist.

(12) $Ar_3C^- Na^+ + Ar'_3C\text{-}Br \longrightarrow 2\ Ar'_3C^\bullet + NaBr$

7c 26a 8c

Ar' = p-Nitrophenyl

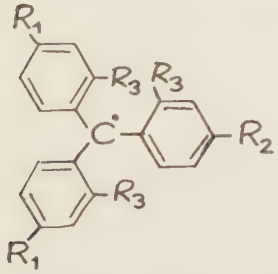
F. W. Heineken und F. M. Schimel wiesen durch ESR-Messungen für die Reaktion von 8c mit Sauerstoff folgenden Mechanismus (13) nach [51]:

(13) $Ar'_3C^\bullet + O_2 \rightarrow Ar'_3C\text{-}OO^\bullet \xrightarrow{Ar'_3C^\bullet} Ar'_3C\text{-}OO\text{-}CAr'_3$

8c 27

(Ar' = p-Nitrophenyl)

Das Anion des Hexanitrotritans ist dagegen in Lösung gegen Sauerstoff beständig; das Hexanitrotrityl-Radikal 8b ist bisher noch unbekannt.



8a: $R_1=R_2=R_3=H$
8b: $R_1=R_2=R_3=NO_2$
8c: $R_1=R_2=NO_2$; $R_3=H$
8d: $R_1=R_2=N(CH_3)_2$; $R_3=H$
8e: $R_1=N(CH_3)_2$; $R_2=R_3=H$

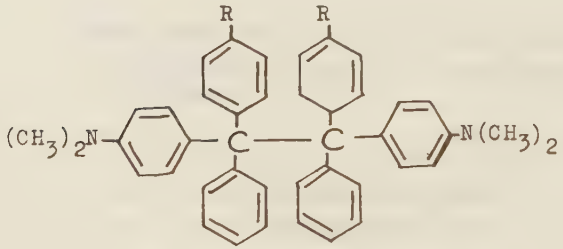
Die Radikale der Triphenylmethan-Farbstoffe Kristallviolett 8d und Malachitgrün 8e sind sehr unstabil; sie können nach H. Wieland [50] gemäss (14) durch Erhitzen von Phenylazotriphenylmethan 28 oder nach E. Weitz et al. [48] aus den Kationen durch Reduktion mit Zinkstaub in Pyridin unter Stickstoff/Argon in Lösung hergestellt werden. Mit Spuren von Wasser disproportionieren sie gemäss (15) zu Leukobase 29 und Carbinolbase 5, durch Spuren von Sauerstoff

werden sie zu den Farbstoff-Kationen 6 oxydiert.

(14) $Ar_3C\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_5 \longrightarrow Ar_3C^{\bullet}$ (Ar = p-Dimethylaminophenyl)
28 8d

(15) $2\ Ar_3C^{\bullet} \longrightarrow Ar_3C\text{-}H + Ar_3C\text{-}OH$ "
8d 29 5

Versuche zur Herstellung der symmetrischen, (+M)-substituierten Hexaaryläthane 30a und 30b werden von J. B. Conant und N. M. Bigelow beschrieben [49].



30a : R = H 30b : R = $(CH_3)_2N$

4. Eigene Arbeiten zur Synthese unsymmetrischer Hexaarylāthane

Im folgenden werden gelegentlich die Namen häufig vorkommender Verbindungen in abgekürzter Form geschrieben:

HNT-H	= Hexanitrotritan 4b
TrNT-H	= Trinitrotritan 4c
Na^+ HNT^-	= Natrium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 7b
Na^+ $TrNT^-$	= Natrium-tris-(p-nitrophenyl)-methid 7c
KV^+ Cl^- (ClO_4^-)	= Kristallviolett-Chlorid bzw. -Perchlorat 6b
MA^+ Cl^- (ClO_4^-)	= Malachitgrün-Chlorid bzw. -Perchlorat 6c
KV^+ HNT^-	= voll-organisches Salz 9a
MA^+ HNT^-	= voll-organisches Salz 32
KV^+ $TrNT^-$	= voll-organisches Salz 33

Ausführliche Strukturformeln siehe S. 15/16

Wie auf Seite 14 erwähnt, sollten zunächst HNT-H 4b und TrNT-H 4c hergestellt und ihre Salze 7 mit Triphenylmethan-Farbstoffsalzen wie KV^+ ClO_4^- 6b oder MA^+ ClO_4^- 6c gemäss Gleichung (16a) umgesetzt werden.

(16a) $Ar'_3C\text{-}H \longrightarrow Ar'_3C^-\ M^+ \xrightarrow[-\ MX]{Ar_3C^+\ X^-\ 6} Ar_3C^+\ {}^-CAr'_3$

4b, 7b: Ar' = o,p-$(O_2N)_2C_6H_3$-

4c, 7c: Ar' = p-O_2N-C_6H_4-

6b = $(p\text{-}Me_2N\text{-}C_6H_4)_3C^+ X^-$

6c = $(p\text{-}Me_2N\text{-}C_6H_4)_2\overset{+}{C}\text{-}C_6H_5 X^-$

Hexanitrotritan 4b wurde erstmalig von Baeyer und Villiger durch Nitrierung von Trinitrotritan 4c nach Gleichung (16) erhalten [52]. Die Synthese wurde von Margerum et al. [39] dadurch wesentlich vereinfacht, dass direkt von Tritan 4a ausgegangen und auf die Isolierung des intermediär gebildeten Trinitrotritans 4c verzichtet wurde. Um die umständlichen, mit entsprechenden Substanzverlusten verbundenen Reinigungsoperationen zu vermeiden, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Verfahren ausgearbeitet, welches bei sorgfältiger Einhaltung der Reaktionsbedingungen in tragbarer Ausbeute ein bereits analysenreines Rohprodukt liefert.

(16) $(C_6H_5)_3CH \longrightarrow (p\text{-}O_2N\text{-}C_6H_4)_3CH \longrightarrow (2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3)_3CH$
4a 4c 4b

Kristallviolett $KV^+ Cl^-$ 6b und Malachitgrün $MA^+ Cl^-$ 6c sind käuflich; teils wurden die getrockneten Handelspräparate [53] direkt eingesetzt, teils wurden sie zuvor aus Wasser umkristallisiert. Die Farbstoff-Perchlorate $KV^+ ClO_4^-$ und $MA^+ ClO_4^-$ wurden nach der Vorschrift von M. Rebek et al. [54] hergestellt.

Wie schon von Rebek (vgl. z. B. [55]) beobachtet wurde, ist Hexanitrotritan 4b in den meisten Lösungsmitteln kaum löslich, in nennenswertem Ausmass löst es sich nur in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln wie Aceton,

Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Diese Lösungsmittel sind für die unten diskutierte Umsetzung besonders geeignet, weil sie bekanntlich die Ionisation (z. B. einer C-H -Bindung) fördern und nur das entstehende Kation solvatisieren, während die Anionen unsolvatisiert und deshalb besonders reaktiv sind [78]. Behandelt man eine Suspension von HNT-H 4b (z. B. in Benzol) mit starken Basen (z. B. NaH oder NaOEt), so tritt nur spurenweise Umsetzung zum tiefblauen Anion HNT^- 7b ein; der grösste Teil des Ausgangsmaterials bleibt auch nach stundenlangem Rühren bei leicht erhöhter Temperatur unverändert. Da Aceton unter Baseneinwirkung leicht Aldol-Kondensation eingeht, kann die Reaktion (17) somit nur in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid durchgeführt werden*).

(17) $\underset{\underline{4b}}{Ar'_3C\text{-}H} \xrightarrow{NaH} \underset{\underline{7b}}{Ar'_3C^-\ Na^+}$

(18) $\underset{\underline{6b}}{Ar_3C^+\ X^-} + \underset{\underline{7b}}{Ar'_3C^-\ Na^+} \xrightarrow[-\ NaX]{} \underset{\underline{9a}}{Ar_3C^+\ {}^-CAr'_3}$

Ar' = 2,4-Dinitrophenyl
Ar = p-Dimethylaminophenyl

Bei Versuchen, in diesen Lösungsmitteln unsymmetrische Hexaaryläthane gemäss Gleichung (18) (Verfahren 2.2., Seite 12) herzustellen, bereitete die Abtrennung des entstehenden NaCl Schwierigkeiten, und es gelang nicht, reines Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid $Kv^+\ HNT^-$ 9a zu erhalten.

---

*) Auch Dimethylsulfoxid reagiert mit starken Basen, doch geht das entstehende Methyl-sulfinyl-carbanion keine Folgereaktionen ein [79].

Da nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, dass das bei Reaktion (18) erhaltene Produkt ein Gemisch der beiden Edukte Na^+ HNT^- 7b und Kv^+ X^- 6b war, wurde das Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 9a nach dem von Rebek [13] entdeckten Verfahren (2) hergestellt. Die Ausgangsmaterialien sind in diesem Fall farblos bzw. blassgelb, so dass schon mit blossem Auge beobachtet werden kann, ob die Reaktion stattfindet. Die Abtrennung

$$(2)\quad \underset{5b}{Ar_3C\text{-}OH} + \underset{4b}{H\text{-}CAr'_3} \rightleftharpoons Ar_3C\text{-}\overset{+}{O}H_2 + {}^-CAr'_3 \xrightarrow{-\,H_2O} \underset{9a}{Ar_3C^+\ {}^-CAr'_3}$$

des entstehenden Wassers bereitet keine Schwierigkeiten. Die Umsetzung wurde in acetonischer Lösung durchgeführt; das aus Aceton/Petroläther umkristallisierte, violettschwarze Produkt lieferte jedoch bei der Elementaranalyse erheblich von den berechneten Werten abweichende Resultate. Die Vermutung war naheliegend, dass dies auf Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien zurückzuführen sei. Die Carbinolbase des Kristallvioletts 5b ist nämlich an der Luft unstabil, nach [54] geht sie unter CO_2-Aufnahme in das Farbstoff-Hydrogencarbonat 6b ($X^- = HCO_3^-$) über, nach [56] findet photochemische Ionisation zum Farbstoff statt. Präparate dieser Substanz sind daher meist mehr oder weniger violett gefärbt.

Malachitgrün-Carbinolbase 5c ist stabiler; es wurde deshalb beschlossen, zunächst diese Substanz in analysenreiner Form herzustellen und mit analysenreinem Hexanitrotritan 4b gemäss Gleichung (19) umzusetzen. Die Reinigung der Carbinolbase 5c erfolgte nach verschiedenen, in der Literatur beschriebenen Methoden [57].

(19) $Ar_3C\text{-}OH + H\text{-}CAr'_3 \rightleftharpoons Ar_3C\text{-}\overset{+}{O}H_2 + {}^-CAr'_3 \xrightarrow{-H_2O} Ar_3C^+ {}^-CAr'_3$

5c 4b 32

Ar_3C- = $(p\text{-}Me_2N\text{-}C_6H_4)_2\dot{C}\text{-}C_6H_5$

Es stellte sich aber heraus, dass es einfacher ist, an Stelle der mühsamen Reinigung des aus dem käuflichen Farbstoff-Salz $Ma^+ Cl^-$ 6c durch Reaktion mit wässriger Natronlauge oder Sodalösung hergestellten Rohprodukts die Substanz nach Gleichung (20) aus Michlers Keton 31 und Phenyllithium herzustellen [58].

(20) $pMe_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}NMe_2p \xrightarrow{C_6H_5Li} pMe_2N\text{-}C_6H_4\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\text{-}C_6H_4\text{-}NMe_2p$

31 5c

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen konnte schliesslich durch Umsetzung der Komponenten 4b und 5c in Dimethylformamid bei Zimmertemperatur und vorsichtiges Eindampfen des Reaktionsgemisches ein analysenreines Präparat von Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid MA^+ HNT^- 32 erhalten werden.

$(pMe_2N\text{-}C_6H_4)_2\overset{+}{C}\text{-}C_6H_5$ $\quad {}^-C(C_6H_3(o,p\text{-}NO_2)_2)_3$ 32

Führt man die Reaktion in Aceton oder Acetonitril aus, so verläuft sie nicht quantitativ; in abs. Benzol, abs. Toluol oder abs. Xylol ist wegen der geringen Löslichkeit des Hexanitrotritans 4b die Reaktionsgeschwindigkeit extrem klein.

Wegen der erwähnten Unstabilität der Carbinolbase des Kristallvioletts 5b wurde erstere nach [54] aus dem Farbstoff-Perchlorat 6b ($X^- = ClO_4^-$) in acetonischer Lösung mit Hilfe eines schwach basischen Anionen-Austauschers hergestellt und direkt unter N_2 mit in Dimethylformamid gelöstem Hexanitrotritan 4b nach Gleichung (2) (Seite 30) umgesetzt. So wurde analysenreines Tris-(p-dimethylamino-phenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid KV^+ HNT^- 9a erhalten.

$(pMe_2N\text{-}C_6H_4)_3C^+ \quad {}^-C(C_6H_3(o,p\text{-}NO_2)_2)_3$ 9a

Die Strukturen der Substanzen 9a und 32 sind eindeutig gesichert durch die Art der Herstellung, durch die Ergebnisse der Elementaranalysen und vor allem durch die in Kapitel 5 beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen.

Versuche zur Anwendung der Rebekschen Wasserabspaltungsmethode auf die Synthese weniger substituierter unsymmetrischer Hexaaryläthane, z. B. Tris-(p-dimethylaminophenyl-carbenium-tris-(p-nitrophenyl)-methid KV^+ $TrNT^-$ 33a (Gleichung (21)), waren erfolglos. Offenbar ist die Acidität des Trinitrotritans 4c nicht ausreichend, um die Hydroxylgruppe der Carbinolbase 5b in ausreichendem Umfang zu protonieren. Eine stärkere Säure als Katalysator zur Protonierung zu verwenden, ist nicht möglich, weil dadurch die Dissoziation des Trinitrotritans 4c zurückgedrängt würde. Zudem erfolgt mit starken Säuren Salzbildung an den Aminogruppen der Carbinolbase 5b bzw. des Farbstoff-Kations 6b [80].

(21) $Ar_3C\text{-}OH + Ar'_3C\text{-}H \longrightarrow Ar_3C^+ \ ^-CAr'_3$
5b 4c 33a

Ar = p-Dimethylaminophenyl; Ar' = p-Nitrophenyl

Zwischen Hexanitrotritan 4b und Triphenylcarbinol 5a findet ebenfalls keine Reaktion (Gleichung (22)) statt, vermutlich weil der Austritt der protonierten Hydroxylgruppe wegen der fehlenden Unterstützung durch den mesomeren Effekt der elektronenliefernden para-Substituenten hier nur durch Säuren, die wesentlich stärker als Hexanitrotritan sind (z. B. konz. H_2SO_4 - Gleichung (23)[59]), bewirkt werden kann.

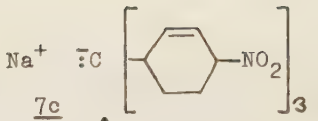
(22) $(C_6H_5)_3C\text{-}OH + Ar''_3C\text{-}H \longrightarrow (C_6H_5)_3C\text{-}CAr''_3$
5a 4b

Ar" = 2,4-Dinitrophenyl

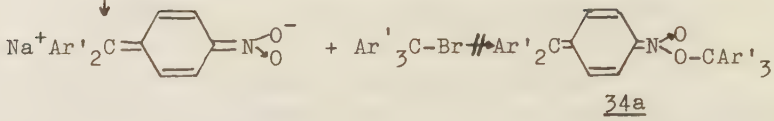
(23) $(C_6H_5)_3C\text{-}OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^+$

Zur Herstellung weniger substituierter Hexaaryläthane bleibt somit nur noch das Verfahren 2.2. (Seite 12) übrig.

Bei der Herstellung des Trinitrotrityl-Radikals 8c nach Ziegler und Boye [42] gemäss Gleichung (24) wäre es möglich, dass das ambidente Nucleophil 7c nach Gleichung (25) an der Nitro-Gruppe reagiert und den chinoiden aci-Trinitrotriphenylmethan-(trinitrotriphenylmethyl)-äther 34a bildet. Um diese Möglichkeit nachzuprüfen,

(24) 

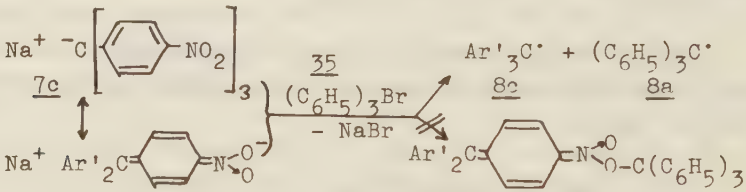
7c

(25) 

34a

Ar' = p-Nitrophenyl

untersuchten die genannten Autoren die Reaktion des Natrium-trinitrotriphenyl-methids 7c mit Triphenylbrommethan 35. Hierbei entsteht gemäss Gleichung (26) neben Triphenyl-methyl-Radikal 8a wie bei Reaktion (24) Trinitrotrityl-radikal 8c. Ein chinoider Aether vom Typ der Verbindung 34b wird nicht gebildet. Wie auf Seite 18 erwähnt, folgt hieraus, dass ambidente Anionen vom Typ des Trinitrotri-phenylmethids 7c am Carbanion-C-Atom reagieren. Weitere Konsequenzen wurden von Ziegler und Boye aus diesem Re-sultat nicht gezogen.

(26) 

34b

Ar' = p-Nitrophenyl

Vom Standpunkt der vorliegenden Arbeit aus betrachtet, handelt es sich bei der Reaktion (26) um einen

Versuch zur Herstellung des unsymmetrischen Hexaaryläthans 36a nach dem Verfahren 2.2. (vgl. Gleichung (4) auf S. 12). Eine direkte Substitution (27) unter intermediärer Bildung des kovalenten unsymmetrischen Hexaaryläthans 36a ist unwahrscheinlich, da das Substrat 35 ein tertiäres Halogenid ist.

(27) $Na^+ \ ^-CAr'_3$ + $(C_6H_5)_3C\text{-}Br \longrightarrow Ar'_3C\text{-}C(C_6H_5)_3$
7c 35 36a

Ar' = p-Nitrophenyl

Offenbar läuft die Reaktion nach Mechanismus (28) ab, also unter intermediärer Bildung der Ionen 6a und 7c. Entsprechend

(28) $(C_6H_5)_3C\text{-}Br \xrightarrow{-Br^-} (C_6H_5)_3C^+ \xrightarrow{^-CAr'_3} (C_6H_5)_3C^+ \ ^-CAr'_3$
35 6a 6a 7c

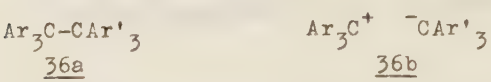
dem Reaktionsschema auf Seite 5 kann nun Koordination zum unsymmetrischen Hexaaryläthan 36a und anschliessende Homolyse zu den Radikalen 8a und 8c stattfinden (Gleichung (29a)). Wahrscheinlicher aber ist es, dass die Radikale durch direkten Ein-Elektron-Transfer vom Carbanion 7c zum Carbenium-Ion 6a gebildet werden (Gleichung (29b)).

(29a) $(C_6H_5)_3C^+ + \ ^-CAr'_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3C\text{-}CAr'_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3C^\cdot + \ ^\cdot CAr'_3$
6a 7c 36a 8a 8c

(29b) $(C_6H_5)_3C^+ + \ ^-CAr'_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3C^\cdot + \ ^\cdot CAr'_3$
6a 7c 8a 8c

Ar' = p-Nitrophenyl

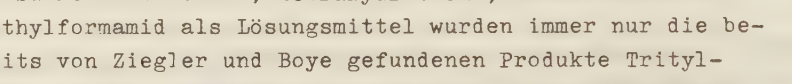
Die Erwartung, durch geeignete Wahl des Lösungsmittels das kovalente unsymmetrische Hexaaryläthan 36a oder sein ionisches Dissoziationsprodukt 36b in Substanz fassen zu können, erfüllte sich nicht. Bei mehreren



$Ar_3C\text{-}CAr'_3$ (36a) $\qquad$ $Ar_3C^+ \ ^-CAr'_3$ (36b)

$Ar = C_6H_5$; $Ar' = p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4$

Versuchen mit Benzol, Tetrahydrofuran, Aether oder Dimethylformamid als Lösungsmittel wurden immer nur die bereits von Ziegler und Boye gefundenen Produkte Tritylperoxid und Trinitrotrityl-Radikal 8c oder Folgeprodukte wie das Peroxid 27 oder Trinitrotriphenylcarbinol 25 erhalten.

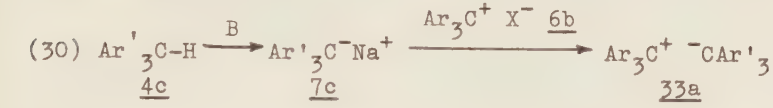


$Ar'_3C\text{-}OH$ (25) $\qquad$ $Ar'_3C\text{-}OO\text{-}CAr'_3$ (27) $\qquad$ $Ar' = p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4$

Aus diesen Versuchen folgt, dass das unsymmetrische Hexaaryläthan 36a höchstens in Lösung im Gleichgewicht mit den Radikalen Triphenylmethyl 8a und Trinitrotriphenylmethyl 8c existenzfähig ist. Versuche zur Isolierung von 36a führen stets zu Triphenylmethylperoxid und Trinitrotriphenylmethyl 8c bzw. dessen Folgeprodukten.

Versuche, Tris-(p-dimethylaminophenyl)-Carbenium-tris-(p-nitrophenyl)-methid(KV^+ $TrNT^-$)33a bzw. das entsprechende kovalente unsymmetrische Hexaaryläthan 33b durch Umsetzung des Natriumsalzes des Trinitrotritans 7c mit Kristallviolett-Chlorid oder-Perchlorat 6b nach Gleichung (30) herzustellen, zeigten, dass die beiden Ionen

7c und 6b unter Stickstoff in Dimethylformamid oder tert. Butylalkohol zumindest für kürzere Zeit nebeneinander existenzfähig sind.



(30) $Ar'_3C\text{-}H$ (4c) $\xrightarrow{B}$ $Ar'_3C^-Na^+$ (7c) $\xrightarrow{Ar_3C^+\ X^-\ 6b}$ $Ar_3C^+\ {}^-CAr'_3$ (33a)

Ar = p-Dimethylaminophenyl, Ar' = p-Nitrophenyl

B = NaH (in DMF) oder tert. $-BuO^-\ K^+$ in tert. Bu-OH

Bei diesem System ist die Isolierung eines Produktes a priori nur dann möglich, wenn die auf Seite 5 formulierten Gleichgewichte praktisch ausschliesslich auf der Seite des kovalenten unsymmetrischen Hexaaryläthans 33b liegen, m. a. W. wenn dieses höchstens in ganz geringem Ausmass in Radikale oder in Ionen dissoziiert. Würde nämlich Dissoziation zu den Ionen KV^+ 6b und $TrNT^-$ 7c eintreten, so wäre wegen der grossen Tendenz von 7c zur Autoxydation (vgl. Seite 23) eine Isolierung des Salzes 33a nicht möglich. Würde hingegen Homolyse zu den Radikalen $KV^\cdot$ 8d und $TrNT^\cdot$ 8c eintreten, so wären höchstens Folgeprodukte der äusserst reaktiven Radikale 8d (vgl. Seite 25) und 8c isolierbar.

$Ar_3C^+\ {}^-CAr'_3$ (33a) $\qquad Ar_3C\text{-}CAr'_3$ (33b) $\qquad Ar_3C^\cdot$ (8d) $\qquad {}^\cdot CAr'_3$ (8c)

Ar = p-Dimethylaminophenyl, Ar' = p-Nitrophenyl

Im kovalenten unsymmetrischen Hexaaryläthan 33b ist die symmetrische Mesomerie der beiden Ionen Kv^+ 6b und $TrNT^-$ 7c nicht mehr möglich. Es sollte daher nahezu farblos sein. Ein Gemisch von $KV^+\ X^-$ 6b mit $Na^+\ TrNT^-$ 7c

in Dimethylformamid oder tert.-Butylalkohol entfärbt sich auch nach mehreren Stunden nicht; wenn also überhaupt kovalentes 33b entsteht, dann nur im Gleichgewicht mit den Komponenten. Nach den obigen Ausführungen ist daher eine Isolierung unmöglich.

5. Eigenschaften der unsymmetrischen Hexaaryläthane

Wie bereits mehrfach erwähnt, sind die beiden Substanzen Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid (KV^+ HNT^-) 9a und Bis-(p-dimethylaminophenyl),phenyl-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 32 (MA^+ HNT^-) voll-organische Salze, d. h. es besteht keine kovalente Bindung zwischen den beiden Komponenten KV^+ 6b und HNT^- 7b bzw. MA^+ 6c und HNT^- 7b. Der Beweis dafür wird durch die im folgenden beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen erbracht.

$(p\text{-}Me_2N\text{-}C_6H_4)_3C^+ \ {}^-C(C_6H_3\text{-}2,4\text{-}(NO_2)_2)_3$ 9a

$(p\text{-}Me_2N\text{-}C_6H_4)_2\overset{+}{C}\text{-}C_6H_5 \ {}^-C(C_6H_3\text{-}2,4\text{-}(NO_2)_2)_3$ 32

Elektronenspektren *)

Sofern in einem solchen voll-organischen Salz ein Ein-Elektron-Uebergang zwischen der anionischen und der kationischen Komponente eintritt, sollte er zu einer charakteristischen Ladungstransfer-Bande im Elektronenspektrum führen [25]. Da solche Ladungstransfer-Reaktionen durch das Lösungsmittel beeinflusst werden (eine Erscheinung, welche "Solvatochromie" genannt wird), sind somit umgekehrt aus der Lage und Intensität der Ladungstransfer-Bande Rückschlüsse auf die Polarität des Lösungsmittels möglich. So weist nach Kosower der Farbstoff 1-Aethyl-4-methoxycarbonyl-pyridinium-jodid 37 eine starke Solvatochromie auf [60]. Die aus der Lage des Absorptionsmaximums berechneten molaren Uebergangsenergien werden nach

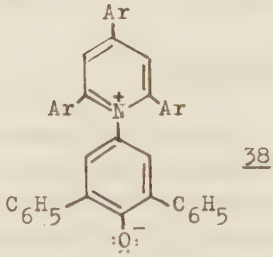
*) UV und sichtbarer Bereich

Kosower "z-Werte" genannt und sind ein empirisches Mass für die Lösungsmittel-Polarität. Von Dimroth et al. wurde in dem Pyridinium-N-phenolbetain 38 ein Farbstoff mit einer aussergewöhnlichen grossen Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Polarität des Lösungsmittels gefunden [60].

Es sollte daher der Lösungsmittel-Einfluss auf die Absorption der voll-organischen Salze KV^+ HNT^- 9a und MA^+ HNT^- 32 untersucht werden. Eine lösungsmittelabhängige Ladungs-transfer-Bande hätte gegebenenfalls zu einem neuen Indikator für die Lösungsmittel-Polarität geführt. Ausserdem wurde erwartet, dass in unpolaren Lösungsmitteln zumindest geringe Anteile der unsymmetrischen Hexaaryläthane KV-HNT 9b und MA-HNT vorhanden wären, was Abweichungen der Lichtabsorption vom Lambert-Beerschen Gesetz zur Folge hätte.

37

Ar = C_6H_5-, p-CH_3-C_6H_5-



38

Wie die spektroskopischen Messungen zeigten, hängt das Absorptionsspektrum der Salze KV^+ HNT^- 9a und MA^+ HNT^- 32 jedoch kaum von der Lösungsmittel-Polarität ab; ferner tritt in keinem der untersuchten Lösungsmittel eine Ladungsüberführungsbande auf. Sofern die beobachteten geringfügigen Änderungen überhaupt reell und nicht auf apparaturbedingte Messfehler zurückzuführen sind *), bewegen sie sich im selben Rahmen wie bei gewöhnlichen Salzen der Triphenyl-

*) zur Fehlergrenze der λ_{max}-Bestimmungen siehe Seite 57 .

methan-Farbstoffe (z. B. Chloride, Perchlorat etc.) und können durch Ionenpaarbildung (je intimer ein Ionenpaar, desto kurzwelliger λ_{max} *)) und Lösungsmittel-Einflüsse interpretiert werden. (Koordination nucleophiler Lösungsmittel am Carbenium-Ion oder Protonen-Uebertragung auf das Carbanion in sauren Lösungsmitteln vermindert die Extinktion).

Es wird daher für jedes der Salze $KV^+ HNT^-$ 9a und $MA^+ HNT^-$ 32 nur das Spektrum in Acetonitril abgebildet. (Abb. 1 und 2, S. 43). Um die Additivität der Lichtabsorption zu zeigen, wurden ausserdem die Absorptionskurven äquimolarer Lösungen von $KV^+ClO_4^-$ 6b und $Na^+ HNT^-$ 7b, bzw. von $MA^+ ClO_4^-$ 6c und von $Na^+ HNT^-$ 7b aufgenommen. Die Zahlenwerte der Wellenlängen der Absorptionsbanden und der Logarithmen der Extinktionskoeffizienten finden sich im experimentellen Teil (S. 73).

Die Absorption von Lösungen der beiden Salze $KV^+ HNT^-$ 9a und $MA^+ HNT^-$ 32 folgt auch in relativ unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Benzol dem Lambert-Beerschen Gesetz, $\lg I_0/I = \varepsilon \cdot 1 \cdot c$, wie durch mehrere Verdünnungsreihen nachgewiesen wurde. In dem der spektroskopischen Untersuchung zugänglichen Konzentrationsbereich ($c < 10^{-4}$ M) ist also keine Koordination zu kovalenten unsymmetrischen Hexaaryläthanen nachweisbar.

Diese Aussagen gelten für alle untersuchten Lösungsmittel ausser für Petroläther mit 5% Aceton und für Tetrahydrofuran. $MA^+ HNT^-$ 32 ist in reinem Petroläther unlöslich. Man kann jedoch die Lösung in Aceton mit Petroläther stark verdünnen, ohne dass sogleich ein Niederschlag

---

*) vgl. Seite 21/22.

entsteht. Auf diese Weise hergestellte Lösungen des Salzes MA^+ HNT^- 32 in Petroläther mit 5% Aceton zeigen Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz. Diese Lösungen sind aber nicht mehr vollständig transparent, sondern opak. Offensichtlich handelt es sich hier gar nicht um eine echte Lösung, sondern um eine kolloide Ausfällung der ursprünglich gelösten Substanz.

Erläuterungen zu Abb. 1: und Abb. 2:

Ordinate: Extinktion (opt. Dichte) $E = \lg I_0/I$
Abszisse: Wellenlänge λ in nm
Lösungsmittel: Acetonitril
Konzentrationen jeweils $5 \cdot 10^{-5}$ M
Schichtdicke: 1 mm

Abb. 1: Kurve "1" = Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 9a (KV^+ HNT^-)
Kurve "2" = Kristallviolett-Perchlorat 6b (KV^+ ClO_4^-)
Kurve "3" = Natrium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 7b (Na^+ HNT^-)

Abb. 2: Kurve "1" = Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 32 (MA^+ HNT^-)
Kurve "2" = Malachitgrün-Chlorid 6c (MA^+ Cl^-)
Kurve "3" = Natrium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 7b (Na^+ HNT^-)

Abb. 1 (vgl. Erläuterungen auf Seite 42)

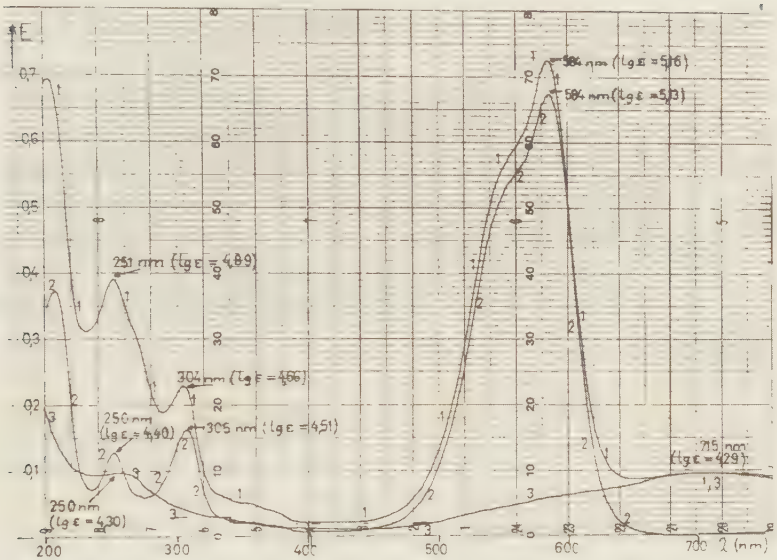
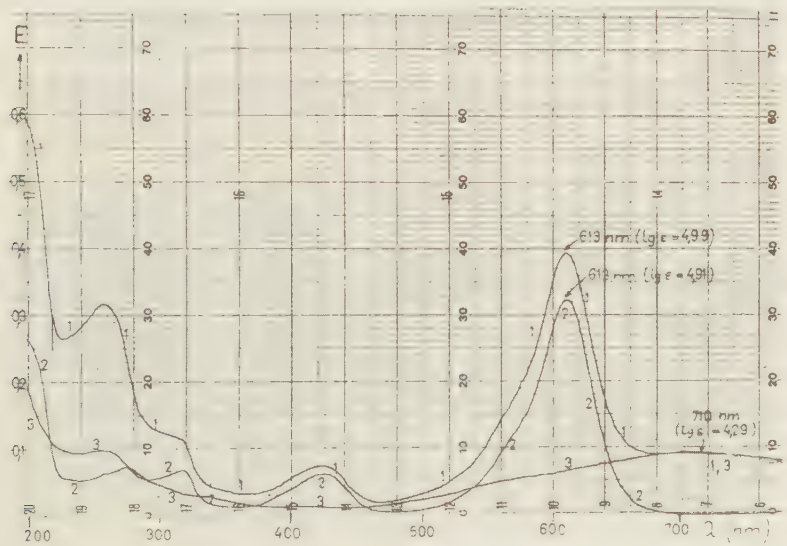


Abb. 2 (vgl. Erläuterungen auf Seite 42)



Löst man Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid (MA^+ HNT^-) 32 in Tetrahydrofuran, so nimmt die Farbintensität der Lösung rasch ab. Beim Eindampfen der nach einiger Zeit blassgelben Lösung wurde ein braunes Oel erhalten, dessen Zusammensetzung nicht weiter untersucht wurde. Vermutlich wird das Anion HNT^- 7b durch im Tetrahydrofuran enthaltene Peroxide oxydiert, während das Kation MA^+ 6c ein Tetrahydrofuran-Molekül koordiniert.

IR-Spektren

In Abb. 3 sind die IR-Spektren (in KBr) von KV^+ HNT^- 9a, (mit "1" bezeichnet), KV^+ Cl^- 6b (mit "2" bezeichnet) und Na^+ HNT^- (mit "3" bezeichnet) dargestellt, in Abb. 4 analog diejenigen von MA^+ HNT^- 32 ("1"), MA^+ $Cl^{\bullet-}$ 6c ("2") und Na^+ HNT^- 7b ("3"). Wegen der grossen Zahl der Banden im Fingerprint-Gebiet, die zudem bei den Komponenten KV^+ (bzw. MA^+) und HNT^- häufig an den selben Stellen liegen, ist eine Interpretation der Spektren kaum möglich.

Abb. 3: IR-Spektren von KV^+ HNT^- ("1"), KV^+ Cl^- ("2") und Na^+ HNT^- ("3") in KBr

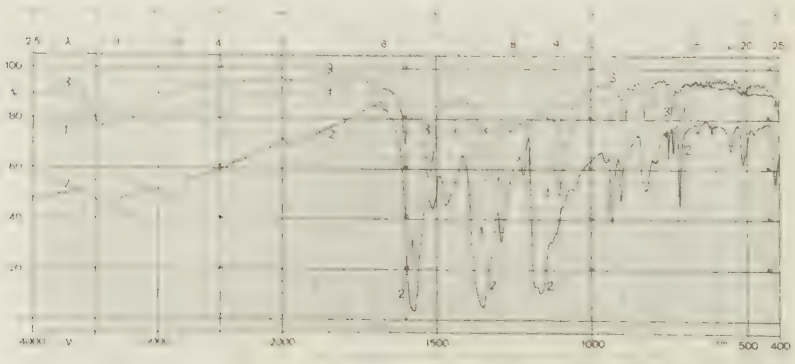
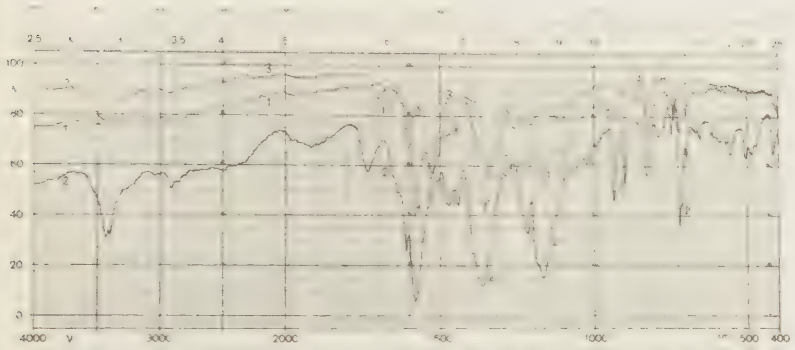


Abb. 4: IR-Spektren von $MA^+ HNT^-$ ("1"), $MA^+ Cl^-$ ("2") und $Na^+ HNT^-$ ("3") in KBr



Leitfähigkeitsmessungen

Nach P. D. Bartlett und N. N. Lichtin [63] ist durch Vergleich von Leitfähigkeits- und Lichtabsorptions-Messungen eine experimentelle Unterscheidung zwischen Ionenpaaren und dissoziierten Ionen möglich. Das Spektrum des dissoziierten Ionen unterscheidet sich nämlich nur geringfügig vom Spektrum des intimen Ionenpaares, während zur elektrischen Leitfähigkeit nur freie Einzel-Ionen, nicht aber Ionenpaare beitragen.

Nach den oben beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen gilt für Lösungen der beiden Salze Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 9a ($Kv^+ HNT^-$) und Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 32 ($MA^+ HNT^-$) in genügender Verdünnung auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol das Lambert-Beersche Gesetz. Somit tritt keine Koordination zum kovalenten unsymmetrischen Hexaaryläthan ein. Ob und in welchem Ausmass in den Lösungen Ionenpaare bzw. dissoziierte Ionen vorhanden sind, sollte durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt werden.

Bekanntlich ist bei genügender Verdünnung die elektrische Leitfähigkeit der Konzentration der Ladungsträger proportional [64]. Ist ein Salz vollständig dissoziiert, so ist also (bei genügender Verdünnung) die Leitfähigkeit eine lineare Funktion der stöchiometrischen Konzentration. Liegt hingegen ein Gleichgewicht zwischen Ionenpaaren und dissoziierten Ionen vor, so ist bei steigender Konzentration die Zunahme der Leitfähigkeit geringer als im Fall der vollständig dissoziierten Ionen, da nach dem Massenwirkungsgesetz bei grösserer Konzentration das Gleichgewicht mehr auf der Seite der undissoziierten Ionenpaare liegt. Dissoziieren die Ionenpaare überhaupt nicht, so ist die Leitfähigkeit der Salzlösung gleich Null.

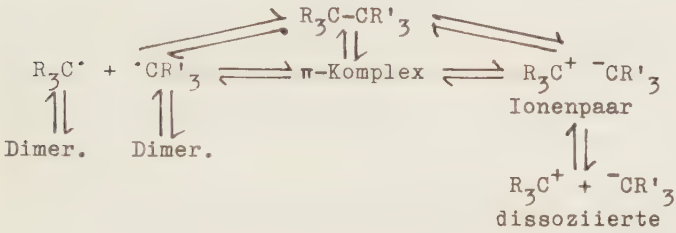
Ca. 2.10^{-3} molare Lösungen von $K\Psi^+$ HNT^- 9a und von MA^+ HNT^- 32 in abs. Benzol zeigen keine messbare Leitfähigkeit. Da andererseits nach den spektroskopischen Messungen keine Koordination zu kovalenten unsymmetrischen Hexaaryläthanen stattfindet, bilden die beiden Salze $K\Psi^+$ HNT^- 9a und MA^+ HNT^- 32 in diesem Lösungsmittel somit praktisch ausschliesslich undissoziierte Ionenpaare.

In Konzentrationen von ca. 10^{-3} Mol/Liter und weniger ist die Leitfähigkeit von Lösungen beider Salze in Aceton, Acetonitril und Nitrobenzol der Konzentration proportional. Sie sind also in kinetisch freie Ionen dissoziiert. Für ca. 10^{-3} molare Lösungen in Chloroform existiert diese Proportionalität nicht, hier besteht offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen Ionenpaaren und dissoziierten Ionen. Die Dissoziation der Salze nimmt also mit der Polarität des Lösungsmittels in der Reihenfolge Benzol < Chloroform < Aceton, Acetonitril < Nitrobenzol zu.

6. Andere voll-organische Salze

6.1. Allgemeines

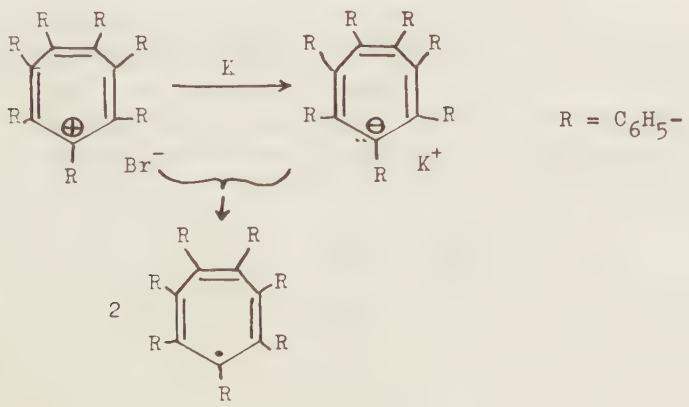
Das auf Seite 5 beschriebene Reaktionsschema ist keineswegs auf Hexaaryläthane beschränkt; solche Reaktionen sind vielmehr bei allen Carbenium- und Carbanionen denkbar:



Systematische Arbeiten über solche Systeme wurden - soweit uns bekannt - bisher noch nicht durchgeführt; es sind in der Literatur lediglich einzelne Reaktionen beschrieben, die sich in dieses Schema einordnen lassen. Einige Beispiele aus neueren Arbeiten seinen hier angeführt:

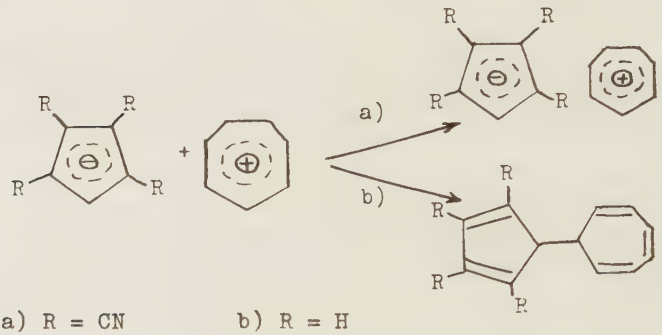
(1) $R^+ + R^- \longrightarrow 2\ R^\cdot$ 65)

(31)



(2) Bildung eines voll-organischen Salzes aus R^+ und R'^- oder einer kovalenten Verbindung je nach Natur der Substituenten [66]:

(32)



a) R = CN b) R = H

Das obige Schema umfasst aber nicht alle Reaktionsmöglichkeiten, die zwischen relativ stabilen Carbenium- und Carbanionen ablaufen können, wie folgendes Beispiel einer unerwarteten Reaktion zwischen einem Carbanion und einem (potentiellen) Carbenium-Ion zeigt [67]:

(33) $C_6H_5-\overset{\overset{CN}{|}}{\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}}:^{\ominus}$ Ag^+ + $(C_6H_5)_3C-Cl$ ⟶ $C_6H_5-C(=N-C(C_6H_5)_3)-C(=N-C(C_6H_5)_3)-C_6H_5$

α,α -Bis-(triphenylmethanazo)-stilben

In der vorliegenden Arbeit wurden neben den bereits beschriebenen Untersuchungen über unsymmetrische Hexaaryläthane einige voll-organische Salze des Tricyanmethid-Ions 39 hergestellt, um zu untersuchen, ob bei diesen Substanzen Gleichgewichte des oben diskutierten Typs existieren.

$K^+ \ ^-C(CN)_3$ 39

6.2. Synthesen

Verbindungen mit mehreren Nitril-Gruppen sind oft C-H-acid (Cyankohlenstoff-Säuren, cyanocarbon acids), wenn die Ladungen der konjugaten Carbanionen gut delokalisierbar sind [68]. Der einfachste Vertreter dieser Substanzklasse ist das Tricyanmethan (Cyanoform) 40a, und es war naheliegend, dessen Anion zur Bildung eines voll-organischen Salzes zu wählen. Nach Cox und Fontaine [69] sollen Cyanoform 40a und sein Kaliumsalz 39 durch nucleophile Substitution von Brommalonitril 47 mit Cyanid-Ionen bei tiefer Temperatur nach Gleichung (34) erhältlich sein. Brommalonitril 47 wird nach Ramberg und Widequist [70] durch Bromieren von Malonitril 50 hergestellt.

(34) $CH_2(CN)_2$ (50) $\xrightarrow{Br_2}$ $CHBr(CN)_2$ (47) $\xrightarrow{KCN}$ $H\text{-}C(CN)_3$ (40a) + KBr

$\uparrow\downarrow$ H_2O

$K^+ \ ^-C(CN)_3$ (39) + HBr

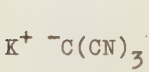
Ein - wie sich herausstellte - wesentlich besseres Verfahren zur Herstellung von Kalium-tricyanmethid 39 wurde von S. Trofimenko et al. in der Reaktion von Dibrommalonitril-KBr-Komplex 48b mit KCN gefunden (Gleichung (35))[71].

(35) 1/4 $KBr\left[Br_2C(CN)_2\right]_4 \rightleftharpoons Br\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{-}Br \xrightarrow[-\ BrCN]{CN^-} Br\text{-}\overset{\ominus}{\underset{\displaystyle CN}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{-}CN$

$Br\text{-}\overset{\ominus}{\underset{\displaystyle CN}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{-}CN \xrightarrow{-\ Br^-} :C(CN)_2 \xrightarrow{CN^-} \overset{\ominus}{:}C(CN)_3$ 39

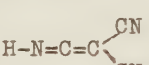
$Br\text{-}\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CN}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{-}CN \xrightarrow[-\ BrCN]{CN^-} \overset{\ominus}{:}C(CN)_3$ 39

Trotz vieler Versuche gelang es nicht, beim Nacharbeiten der Vorschrift von Cox und Fontaine reines, kristallines Cyanoform 40a zu erhalten. Es entstanden vielmehr immer rotbraune Oele, welche im IR-Spektrum die charakteristische Nitril-Bande (in einigen Fällen als Dublett) zeigten, jedoch nicht kristallisierbar waren. Beim Versuch, das Oel durch Hochvakuum-Destillation zu reinigen, wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche durch das IR-Spektrum als Malonitril 50 identifiziert wurde. Diese Beobachtungen stehen in Uebereinstimmung mit den Angaben von S. Trofimenko et al. [71]; auch diesen Autoren gelang es nicht, reines Cyanoform 40a zu erhalten, sie konnten lediglich das unstabile Dihydrat fassen. In reiner Form ist nur die tautomere Form von Cyanoform, das Dicyanketenimin 40b, existenzfähig.[73] In wässriger Lösung wird jedoch das Tricyanmethid-Ion 39 durch Säuren am zentralen C-Atom protoniert, wie aus dem UV-Spektrum hervorgeht [72].



39

40a



40b

Durch doppelte Umsetzung von Kalium-tricyanmethid 39 mit Kristallviolett-Chlorid 6b in Wasser (Gleichung (36)) und mit Guanidiniumchlorid 41 in Äthanol (Gleichung (37)) wurden die bisher unbekannten voll-organischen Salze Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid 42 und Guanidinium-tricyanmethid 43 hergestellt. Nach dem gleichen Verfahren wurden die bereits von Trofimenko et al. [71] durch Reaktion wässriger Cyanoform-Lösungen mit den entsprechenden Aminen hergestellten Salze Triäthyl-ammonium-tricyanmethid 44 (Gleichung (38)) und tert.-Butyl-ammonium-tricyanmethid 45 (Gleichung (39)) erhalten.

(36) $K^+ \ ^-C(CN)_3 + Ar_3C^+ \ Cl^- \longrightarrow Ar_3C^+ \ ^-C(CN)_3 + KCl$
39 6b 42

Ar = p-Dimethylaminophenyl

(37) $K^+ \ ^-C(CN)_3 + (H_2N)_3C^+ \ Cl^- \longrightarrow (H_2N)_3C^+ \ ^-C(CN)_3 + KCl$
39 41 43

(38) $K^+ \ ^-C(CN)_3 + Et_3\overset{+}{N}\text{-}H \ Cl^- \longrightarrow Et_3\overset{+}{N}\text{-}H \ ^-C(CN)_3 + KCl$
39 44

(39) $K^+ \ ^-C(CN)_3 + tBu\text{-}\overset{+}{N}H_3 \ Cl^- \longrightarrow tBu\text{-}\overset{+}{N}H_3 \ ^-C(CN)_3 + KCl$
39 45

6.3. Eigenschaften der voll-organischen Salze des Cyanoforms

Wie die nachstehend beschriebenen Spektren und Leitfähigkeitsmessungen zeigen, besitzen die Salze Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid 42 und Guanidinium-tricyanmethid 43 im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie die heterolytisch dissoziierten unsymmetrischen Hexaaryläthane $KV^+ \ HNT^-$ 9a und $MA^+ \ HNT^-$ 32.

(a) Elektronenspektren

Die Spektren von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid 42 in Chloroform, Acetonitril, iso-Propylalkohol, Aethanol und Methanol und von Guanidinium-tricyanmethid 43 in Acetonitril, Aethanol, Methanol und Wasser setzen sich additiv aus denjenigen der Komponenten zusammen, d. h. in Lösungsmitteln, in welchen die langwelligste Bande des Anions 39 wegen der Undurchlässigkeit des Lösungsmittels nicht messbar ist, ist das Spektrum des Salzes 42 mit demjenigen von Kristallviolett-Chlorid 6b identisch.

(b) Leitfähigkeitsmessungen

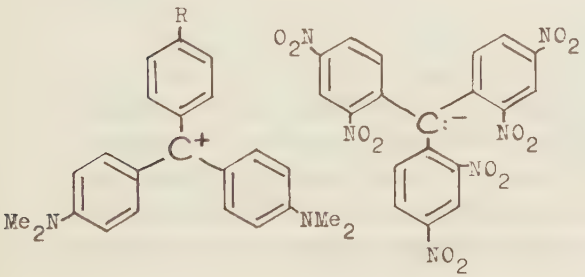
In Konzentrationen der Grössenordnung 10^{-3} M sind beide Salze Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid 42 (in Aceton, Acetonitril, Chloroform und Nitrobenzol) und Guanidinium-tricyanmethid 43 (in Acetonitril, Aceton und Aethanol) vollständig in freie Ionen dissoziiert, denn die gemessene Leitfähigkeit ist der jeweiligen Konzentration direkt proportional.

7. Zusammenfassung der Resultate

Die beiden heterolytisch dissoziierten unsymmetrischen Hexaaryläthane Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 9a (Kv^+ HNT^-) und Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 32 (Ma^+ HNT^-) wurden durch Reaktion der entsprechenden Farbstoff-Carbinolbasen 5 mit Hexanitrotritan 4b in Dimethylformamid hergestellt. Nach dem Ergebnis der spektroskopischen Messungen besitzen sie auch in unpolaren Lösungsmitteln (Benzol) keinerlei Tendenz zur Koordination zu kovalenten unsymmetrischen Hexaaryläthanen, ebensowenig ist Radikalbildung nachweisbar. Ihre Lichtabsorption wird durch die Polarität des Lösungsmittels kaum beeinflusst, Ladungstransfer-Banden konnten nicht nachgewiesen werden. Leitfähigkeitsmessungen zeigen, dass beide Salze in verdünnter benzolischer Lösung als Ionenpaare vorliegen, während in Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril und Nitrobenzol Dissoziation zu kinetisch freien Ionen eintritt. In verdünnten Lösungen in Chloroform besteht ein Gleichgewicht zwischen Ionenpaaren und dissoziierten Ionen.

(2) $Ar_3C\text{-}OH + H\text{-}C\text{-}Ar'_3 \rightleftharpoons Ar_3C\text{-}\overset{+}{O}H_2 + {}^-CAr'_3 \xrightarrow{-H_2O} Ar_3C^+ + {}^-CAr'_3$

5 4b



9a: R = NMe_2
32: R = H

Die Anwendungsmöglichkeiten der Reaktion (2) sind sehr begrenzt: Es wurde nämlich festgestellt, dass schon zwischen Trinitrotritan 4c und der Carbinolbase des Kristallvioletts 5b keine Reaktion mehr eintritt. Ebensowenig reagiert Hexanitrotritan 4b mit Triphenylcarbinol 5a. Reaktion (2) ist somit nur möglich, wenn das Nitrotritan genügend sauer ist, um die Hydroxylgruppe der basischen Komponente zu protonieren, und wenn der Austritt der protonierten Hydroxylgruppe durch elektronenliefernde (+M)-Substituenten unterstützt wird. Da schon Trinitrotritan 4c die genannte Bedingung nicht mehr erfüllt, sind also nach diesem Verfahren nur Derivate des Hexanitrotritans 4b zugänglich.

Bei der Umsetzung von Natrium-trinitrotriphenyl-methid 7c mit Kristallviolett-Chlorid oder -Perchlorat 6b entsteht zunächst das Salz Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(p-nitrophenyl)-methid 33a (KV^+TrNT^-), welches zum kovalenten unsymmetrischen Hexaaryläthan 33b weiterreagieren könnte. Wegen der extremen Luftempfindlichkeit des Anions 7c ist das Salz 33a (KV^+ $TrNT^-$) a priori nicht isolierbar, während dessen kovalente Form 33b auf Grund theoretischer Ueberlegungen *) stabiler und damit eventuell isolierbar sein sollte. Wie mehrere Versuche zeigten, wird aber 33b nicht (zumindest nicht in nennenswertem Ausmass) gebildet.

$(p\text{-}Me_2N\text{-}C_6H_4)_3C^+$ $^-C(C_6H_4\text{-}pNO_2)_3$ 33a

$(p\text{-}Me_2N\text{-}C_6H_4)_3C\text{-}C(C_6H_4\text{-}pNO_2)_3$ 33b

Bei der Reaktion von Natrium-trinitrotriphenyl-methid 7c mit Triphenylbrommethan entstehen, wie von Ziegler und Boye [42] beobachtet wurde, Hexaphenyläthan und Trinitrotrityl-Radikal 8c. Versuche, das hierbei intermediär entstehende Salz 36b oder das kovalente unsymmetrische Hexa-

*) vgl. Seite 3

aryläthan 36a abzufangen, waren erfolglos, offensichtlich weil 36a und 36b zu unstabil sind. Diese reagieren sofort zu Trinitrotrityl-Radikal 8c und Triphenylmethyl weiter, welches zu Hexaphenyläthan kolligiert.

$(C_6H_5)_3C^+ \ ^-C(C_6H_4\text{-}pNO_2)_3$ $(C_6H_5)_3C\text{-}C(C_6H_4\text{-}pNO_2)_3$

36b 36a

Die in früheren Untersuchungen [10) 11) 13) 42)] und in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate über Existenzmöglichkeiten und Reaktivität unsymmetrischer Hexaaryläthane und ihrer Dissoziationsprodukte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

anionische Komponente *)	kationische Komponente	kovalentes Hexaaryläthan	heterolyt. dissoziiertes Hexaaryläthan	homolytisch dissoziiertes Hexaaryläthan
HNT^-	Kv^+	-	+	-
HNT^-	Ma^+	-	+	-
$TrNT^-$	Kv^+	? a)	+ b)	-
$TrNT^-$	e)	-	-	-
$TrNT^-$	$(C_6H_5)_3C^+$	? a)	-	+
R'^- c)	R^+ c)	+ d)	-	+ d)

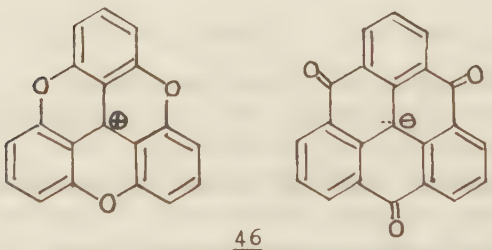
\+ = stabil
\- = nicht stabil
a) = höchstens im Gleichgewicht, nicht isolierbar
b) = nicht isolierbar wegen Reaktivität der anionischen Komponente
c) = Gruppen mit unpolaren oder nur schwach polaren Substituenten
d) = verhalten sich wie symmetrische Hexaaryläthane
e) = $(p\text{-}MeO\text{-}C_6H_4)_3C^+$ (Leffler et al., vgl. S.10)

*) Abkürzungen vgl. S. 27

Die Substanzen 9a (Kv^+HNT^-) und 32 ($MA^+ HNT^-$) sind Beispiele für "voll-organische Salze" (Salze aus relativ stabilen mesomeren Carbenium- und Carbanionen), eine Stoffklasse, welche unseres Wissens bisher nicht systematisch untersucht wurde *). Weitere Beispiele für voll-organische Salze sind Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid 42 und Guanidinium-tricyanmethid 43, die in der vorliegenden Arbeit erstmalig hergestellt und untersucht wurden. Auch bei diesen Salzen wurde weder Koordination zur kovalenten Form noch Ein-Elektron-Uebergang zu Radikalen festgestellt. Offenbar treten diese Reaktionen in den genannten Beispielen nicht ein, weil die Carbenium- und Carbanionen stabiler sind.

---

*) Nach einer Privatmitteilung von Prof. J. Martin, University of Illinois, Urbana, Ill. (USA), wurde in dessen Arbeitsgruppe kürzlich das analog gebaute voll-organische Salz 46 synthetisiert, welches rein formal betrachtet aus $KV^+ HNT^-$ 9a durch Weglassen der Substituenten und entsprechende Verbrückung der ortho-Stellungen entsteht.



46

8. Experimenteller Teil

Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze bis 200°C ca. ± 2°, darüber ca. ± 4°.

Die Elementaranalysen wurden von Herrn E. Thommen im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel ausgeführt.

Die Infrarot-Spektren wurden auf einem BECKMAN "IR-8" oder auf einem PERKIN-ELMER "INFRACORD", Modell 137, die Elektronenspektren meistens auf einem BECKMAN-Spektrophotometer Modell DB aufgenommen. Für dieses Gerät werden von der Lieferfirma folgende Fehlergrenzen angegeben:

Wellenlänge (nm)	220-334	335-574	575-700
abs. Fehler	1,0 nm	5,0 nm	10,0 nm
Reproduzierbarkeit [75]	0,5 nm	2,5 nm	5,0 nm

Die NMR-Spektren (VARIAN "A-60"), einige IR- (PERKIN-ELMER Modell 125) und einige UV-Spektren (BECKMAN "DK-2") wurden von Herrn K. Aegerter im Spektrallabor des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel aufgenommen. Bei den NMR-Spektren wird der "Chemical shift" δ in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard ($\delta = 0$), angegeben.

8.1. Synthesen

a) Unsymmetrische Hexaarylāthane

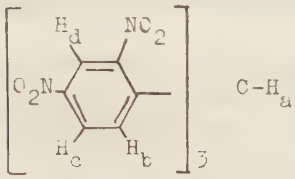
Hexanitrotritan (4b): In 1000 ml rauchender Salpetersäure (d = 1,51) wurden unter ständigem heftigem Rühren und unter Kühlung auf -45° (± 5°) 100 g (410 mMol) fein pulverisiertes Triphenylmethan (FLUKA) in kleinen Portionen eingetragen. Danach wurden zur blassgelben Lösung langsam 400 ml Schwefelsäure mit 10% SO_3 *) zugegeben, welche sich dabei auf Zimmertemperatur erwärmte. Nach drei- bis viertägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde auf -10° gekühlt und das nach 3 Tagen in Form von blassgelben Kriställchen ausgefallene Hexanitrotritan auf eine Glasfilternutsche G 3 abfiltriert, mit dest. Wasser neutral gewaschen, mit Aether gespült und getrocknet. Ausbeute: 68,6 g (33% d. Th.), Smp.: 258-261° Zers. (Lit.: 260° [52], 253,6° [55], 256-258° [39]). Das so erhaltene Hexanitrotritan war im Dünnschichtchromatogramm einheitlich (Fliessmittel: 100% Chloroform und Chloroform/Essigester = 3/1 (v/v)). Kristallisation aus Acetonitril änderte den Schmelzpunkt nicht. Nach Kristallisieren aus Dimethylformamid/Aethanol oder Aceton/Petroläther Schmelzpunkts-Depression.

$C_{19}H_{10}N_6O_{12}$	Ber.:	44,37% C	1,96% H	16,34% N
(514,32)	Gef.:	44,56% C	2,08% H	16,23% N

*) Anwendung rauchender Schwefelsäure verstärkt die nitrierende Wirkung der Mischsäure [76].

Aus der Mutterlauge kann durch Ausfällen mit Wasser weiteres Material gewonnen werden, das jedoch auch nach mehrfachem Umkristallisieren aus Acetonitril den Schmelzpunkt der reinen Substanz nicht erreicht.

Die 2,4-Stellung der Nitro-Gruppen wird durch das NMR-Spektrum (gesättigte Lösung in Dimethylsulfoxid-d_6) bestätigt:



H_a: 7,28 ppm Singlett
H_b: 7,58 ppm Dublett
H_c: 8,56 ppm Quadruplett
H_d: 8,94 ppm Dublett
J_{bc} = 9 cps J_{cd} = 2,5 cps

Einführung weiterer Nitro-Gruppen in das Hexanitrotritan ist auch unter drastischen Bedingungen nicht möglich: Nach 12stündiger Einwirkung eines Gemisches von 10 ml rauchender Salpetersäure (d = 1,51) und 10 ml Schwefelsäure mit 30% SO_3 auf 514,3 mg (1 mMol) Hexanitrotritan bei 80° wurde unverändertes Ausgangsmaterial erhalten.

Trinitrotritan (4c): Von den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Arbeitsvorschriften [77] erwies sich diejenige von E. F. Caldin und J. C. Trickett [40] als am zweckmässigsten. Aus 75 g (308 mMol) Triphenylmethan (FLUKA) wurden durch Nitrierung mit 750 ml rauchender Salpetersäure (d = 1,51) und nach zweimaliger Kristallisation aus Toluol 56,4 g (48% d. Th.) Rohprodukt vom Smp. 200-206° erhalten. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril 33,1 g (29%) vom Smp. 214-216° (Lit.: [40] 20% vom Smp. 214,5°)

und 3,3 g vom Smp. 204-209°. Beide Produkte waren dünnschichtchromatographisch einheitlich (Fliessmittel: 100% Chloroform und Chloroform/Benzol = 1 : 1 (v/v)).

Salze von Kristallviolett (6b) und Malachitgrün (6c): Die Perchlorate dieser Verbindungen wurden nach der Literatur [54) 80)] hergestellt.

Carbinolbasen von Kristallviolett (5b) und Malachitgrün (5c):

a) aus den Farbstoff-Chloriden 6b und 6c: Die rohen Carbinolbasen 5b und 5c wurden durch Zugabe von 2 N NaOH oder 2 N Na_2CO_3 zu den in heissem Wasser gelösten Farbstoff-Chloriden erhalten. Die Carbinolbase der Kristallvioletts 5b konnte auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol (teilweise unter Zusatz von Aktivkohle) nicht in farbloser Form erhalten werden; Smp. nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol 183-189° (Lit.: 219° [57b)], 195° [56b)]). Nach neueren Arbeiten [54)] ist die Substanz in reiner Form nicht stabil; sie geht unter CO_2-Aufnahme spurenweise in das Farbstoff-Hydrogencarbonat 6b ($X^- = HCO_3^-$) über, was die Schmelzpunkts-Erniedrigung und Verfärbung erklärt. Die Carbinolbase des Malachitgrüns 5c wurde nach mehrfacher Umkristallisation aus Aether/Petroläther und aus Petroläther in reiner Form erhalten; Smp. 120-122°)Lit.: 120-122° [57a)], 121-122° [58)]; dimorph: Smp. aus Aethanol 109-110°).

$C_{23}H_{26}ON_2$	Ber.:	79,73% C 7,56% H
(346,46)	Gef.:	80,04% C 7,84% H

Für die auf Seite 63 beschriebene Reaktion wurde reine, farblose Kristallviolett-Carbinolbase 5b nach

der Methode von Rebek und Semlitsch [54] aus dem Farbstoff-Salz 6b mit Hilfe eines schwach basischen Anionenaustauschers (Typ II von MERCK) hergestellt und unter Luftausschluss direkt zur Reaktion gebracht. Hierbei entsteht zwar aus dem Lösungsmittel Aceton in beträchtlicher Menge Diacetonalkohol (identifiziert durch das IR-Spektrum (in $CHCl_3$): $\bar{\nu}_{OH}$ = 3500 cm^{-1}, $\bar{\nu}_{CH_3}$ = 2980 cm^{-1}, 2890 cm^{-1}, 1370 cm^{-1}, 1175 cm^{-1}, $\bar{\nu}_{tert.\ OH}$ = 1330 cm^{-1}, 1150 cm^{-1}), doch kann dieser einfach abgetrennt werden.

b) Malachitgrün-Carbinolbase aus Michlers Keton und Phenyllithium nach [58]: Zu einer Suspension von 6,70 g (25 mMol) Michlers Keton (FLUKA puriss.) in 250 ml abs. Benzol wurde unter dauerndem Rühren bei Zimmertemperatur unter N_2 die berechnete Menge einer Lösung von Phenyllithium in abs. Aether (hergestellt aus Brombenzol und Li-Band, Gehaltsbestimmung der Lösung durch Hydrolyse und Titration) während 10 min. zugetropft. Nach 20 min. Rühren bei Zimmertemperatur wurden ca. 200 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, gewaschen, getrocknet und am Rotationsverdampfer bei Zimmertemperatur eingedampft. Das zurückbleibende Oel kristallisierte nach Zugabe von Petroläther. Nach nochmaliger Umkristallisation aus Petroläther Smp. 120-121°, Ausbeute 7,9 g (91% d. Th.), (Lit.: [58] 92,5% vom Smp. 105-107° - andere Modifikation, s. o.).

$C_{23}H_{26}ON_2$	Ber.:	79,73%	C	7,56%	H	8,09% N
(346,46)	Gef.:	79,50%	C	7,70%	H	8,08% N

Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid (32) (Salz aus MA^+ und HNT^-): zu einer Lösung von 5,1432 g (10 mMol) analysenreinem Hexanitrotritan 4b in 200 ml Dimethylformamid (FLUKA puriss.) wurde bei Zimmertemperatur unter ständigem Rühren und unter N_2 eine Lösung von 3,4646 g (10 mMol) analysenreinem Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-methanol 5c (Carbinolbase des Malachitgrüns) in 100 ml Dimethylformamid zugetropft. Nach Zugabe der ersten Tropfen färbte sich das Reaktionsgemisch intensiv blaugrün. Es wurde 5 Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt, die Lösung anschliessend am Rotationsverdampfer bei einer Bad-Temperatur von ca. 80° eingedampft. Das Produkt wurde im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und war bereits analysenrein:

$C_{42}H_{34}O_{12}N_8$	Ber.:	59,87% C	4,06% H	13,30% N
(842,76)	Gef.:	60,21% C	4,20% H	13,11% N

Die Substanz stellt ein Pulver dar, das keine Kristallstruktur erkennen lässt, und zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern beginnt oberhalb von ca. 110° langsam zu sintern. In festem Zustand ist sie purpurrot-violett gefärbt, sie löst sich mit blaugrüner Farbe in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Chloroform, Aceton, Benzol und Nitrobenzol, nicht aber in Wasser, Aether und Petroläther. Beim Umfällen aus Aceton/Aether oder Aceton/Petroläther tritt leicht Zersetzung unter Rückbildung von Hexanitrotritan ein. Auf Dünnschicht-Platten (Kieselgel G von MERCK, Fliessmittel Methanol/Dimethylformamid = 2/1 (v/v)) entstehen die den beiden Edukten entsprechenden Flecken. Bei Versuchen, die Reaktion in anderen Lösungsmitteln (Aceton, abs. Benzol und abs. Xylol) durchzuführen, konnte kein analysenreines Produkt erhalten werden.

Versuche zur säulenchromatographischen Reinigung der erhaltenen Substanz (Säulen aus Kieselgel, neutralem und basischem Alox in verschiedenen Aktivitäten) waren erfolglos. Wegen der geringen Menge des entstehenden Wassers (18 mg bei Ansätzen von 1 mMol) konnte dieses durch azeotrope Destillation mit Benzol und anschliessende Karl Fischer-Titration nicht quantitativ bestimmt werden. Die Analysenwerte des in absolutem Benzol hergestellten und aus Benzol/Petroläther umgefällten Salzes entsprechen angenähert einem Gehalt von 2 Molekülen Kristall-Benzol (analog dem von Rebek [13] nachgewiesenen Kristall-Aceton bei Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 9a):

$C_{42}H_{34}O_{12}N_8 + 2\ C_6H_6$ Ber.: 64,87% C 4,60% H 11,22% N
Gef.: 65,18% C 4,53 % H 11,36% N

Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid (9a) (Salz aus KV^+ und HNT^-): Aus einer Lösung von 960 mg (ca. 2 mMol) Kristallviolett-Perchlorat 6b ($X^- = ClO_4^-$) (aus Eisessig umkristallisiert) in 50 ml Aceton wurde in bekannter Weise [54] mittels des schwach basischen Anionenaustauschers II von MERCK eine Lösung von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-methanol 5b (Carbinolbase des Kristallvioletts) hergestellt und direkt aus der Säule zu einer unter Stickstoff gerührten Lösung von 1028,64 mg (2 mMol) analysenreinem Hexanitrotritan 4b in 50 ml Dimethylformamid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt und dann am Rotationsverdampfer eingedampft. Zur Entfernung des auf der Austauscher-Säule entstandenen Diacetonalkohols wurde das Produkt mehrfach mit abs. Aether gewaschen und schliesslich im Hochvakuum getrocknet. Es stellt ein goldgrünes Pulver dar und löst sich in den gleichen Lösungsmitteln wie das analoge Salz 32.

$C_{44}H_{39}O_{12}N_9$	Ber.:	59,66% C	4,44% H	14,23% N
(885,84)	Gef.:	59,95% C	4,43% H	14,23% N

Die von M. Rebek [13] beschriebene Bildung makroskopischer Kristalle von 9a mit 3 Molekülen Kristall-Aceton konnte nicht reproduziert werden.

An Stelle von Kristallviolett-Perchlorat 6b ($X^- = ClO_4^-$) kann auch rohe Kristallviolett-Carbinolbase 5b (in abs. Benzol gelöst), welche mittels des Ionenaustauschers gereinigt wird, eingesetzt werden. In diesem Falle muss die Austauscher-Säule zuvor mit Aethanol und dann mit viel Benzol gewaschen werden.

Versuche zur Herstellung von reinem 9a durch doppelte Umsetzung von Natrium-tris-(2,4-Dinitrophenyl)-methid 7b (hergestellt aus Hexanitrotritan 4b und NaH) mit getrocknetem Kristallviolett-Chlorid 6b ($X^- = Cl^-$) oder -Perchlorat 6b ($X^- = ClO_4^-$) in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid waren erfolglos.

Die beiden voll-organischen Salze Kv^+ HNT^- 9a und MA^+ HNT^- 32 besitzen wie Kristallviolett-Perchlorat 6b [37) 80)] eine grosse Tendenz zur Adsorption auf Glas, was das Umkristallisieren erschwert. Beim Einengen der Lösungen fällt die Substanz meist als Film auf der Wand des Glaskolbens aus. Für Leitfähigkeits- und spektroskopische Messungen müssen frisch bereitete Lösungen verwendet werden, da ihre Konzentration bei längerem Stehenlassen wegen dieses Adsorptionseffektes abnimmt.

Reaktion von Hexanitrotritan (4b) mit Triphenylcarbinol (5a): Zu einer Lösung von 514,3 mg (1 mMol) Hexanitrotritan (4b) in 100 ml Aceton wurde unter ständigem Rühren und unter N_2 eine Lösung von 260,3 mg (1 mMol) Triphenylcarbinol 5a zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch blassblau färbte. Nach 30 Stunden Erhitzen unter Rückfluss in Stickstoff-Atmosphäre war die Lösung grün. Nach starkem Einengen am Rotationsverdampfer wurde auf 0° abgekühlt, der entstehende gelbe Niederschlag abgenutscht, mit Aether gewaschen und getrocknet. Es verblieben 480,2 mg Hexanitrotritan 4b, welches durch Smp., Misch-Smp. und IR-Spektrum identifiziert wurde.

Versuche zur Herstellung von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(p-nitrophenyl)-methid 33 (Kv^+ $TrNT^-$)

a) Wasserabspaltungsmethode:

Nach dreistündigem Erhitzen äquimolarer Mengen von Trinitrotritan 4c (379,3 mg = 1 mMol) und Kristallviolett-carbinolbase 5b (389,5 mg = 1 mMol) in Dimethylformamid auf 80° trat keine Umsetzung zu Kv^+ $TrNT^-$ 33 ein. Die Reaktionslösung wurde zwar durch Verunreinigungen der eingesetzten Carbinolbase 5b blau gefärbt, doch erhielt man beim Aufarbeiten das Ausgangsmaterial Trinitrotritan zurück.

b) Doppelte Umsetzung von Kristallviolett-Perchlorat 6b mit dem Natrium-Salz des Trinitrotritans 7c in Dimethylformamid:

Zur blauen Lösung von 379,3 mg (1 mMol) Trinitrotritan 4c in 30 ml Dimethylformamid wurden in N_2-

Atmosphäre ca. 50 mg NaH (50% Suspension in Oel, gewaschen mit abs. Tetrahydrofuran [87]) zugegeben. Nach 30 min. Rühren bei Zimmertemperatur wurde eine Lösung von 472,0 mg (1 mMol) Kristallviolett-Perchlorat 6b in 20 ml Dimethylformamid zugetropft. Nach vierstündigem Rühren unter N_2 war die Reaktionslösung immer noch tiefblau. Bei Luftzutritt verfärbte sie sich braun, und nach dem Eindampfen am Rotationsverdampfer blieb ein Rückstand, welcher in Benzol eine in auffallendem Licht blaue, in durchfallendem Licht rote Lösung bildete. Das Dünnschicht-Chromatogramm (Kieselgel G; 100% Chloroform; Jod-Dampf) des Rückstandes zeigte mindestens 10 Komponenten an, so dass auf eine Trennung verzichtet wurde.

c) Doppelte Umsetzung von Kristallviolett-Perchlorat oder -Chlorid 6b mit dem Natrium-Salz des Trinitrotritans 7c in tert. Butylalkohol:

Eine Lösung von Kalium-tert. Butylat in abs. tert.-Butylalkohol (hergestellt durch Auflösen von ca. 131 mg (3,35 mg-Atom) Kalium in 50 ml abs. tert.-Butylalkohol unter N_2) wurde unter Stickstoff zu einer Suspension von 1270 mg (3,35 mMol, berechnet nach der eingesetzten Kalium-Menge) Trinitrotritan 4c in 50 ml abs. tert.-Butylalkohol gegeben. Es wurde über Nacht unter N_2 gerührt und zur tiefblauen Lösung eine Suspension von 1580 mg Kristallviolett-Perchlorat 6b in 100 ml abs. tert.-Butylalkohol gegeben. Nach dreistündigem Rühren wurde die Lösung (λ_{max} = 555 nm.) eingedampft. Nach dem Dünnschicht-Chromatogramm (s. oben) lag wiederum ein sehr heterogenes Gemisch vor, dessen Zusammensetzung nicht weiter aufgeklärt werden konnte.

An Stelle von Kristallviolett-Perchlorat wurde eine Lösung von am Hochvakuum getrocknetem Kristallviolett-Chlorid in tert.-Butylalkohol ohne Erfolg eingesetzt.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kalium-tert.-Butylat entsteht aus dem Kristallviolett-Kation 6b und dem Anion des tert.-Butylalkohols gemäss Gleichung (36) der Aether 51:

(36) Ar_3C^+ + $tBuO^-$ $\rightleftharpoons$ $Ar_3C-O-tBu$
6b 51

Ar = p-Dimethylaminophenyl

Versuch zur Herstellung von Triphenylcarbenium-tris-(p-nitrophenyl)-methid 33b bzw. des entsprechenden Hexaaryläthans 33a

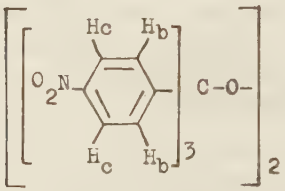
Zu einer Lösung von 1,52 g (4 mMol) Triritrotritan 4c in 20 ml abs. Pyridin wurden unter N_2 2,2 g (ca. 30 mMol) festes Natriumäthylat gegeben und die blaue Lösung eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Zugabe von 200 ml abs. Aether fiel ein blauer Niederschlag aus, welcher unter Luftabschluss abfiltriert und mit abs. Aether gewaschen wurde. Dieser wurde unter N_2 in 50 ml abs. Benzol suspendiert, die Suspension mit einer Lösung von 1,29 g (4 mMol) Tritylbromid (aus Cyclohexan umkristallisiert) in 100 ml abs. Benzol versetzt und 1 Tag bei Zimmertemperatur gerührt. Das gebildete grüne Trinitrotrityl-Radikal 8c wurde abfiltriert und mit Benzol, Aether, Methanol, Wasser, Methanol und Aether gewaschen. An der Luft verwandelte es sich innerhalb von wenigen Minuten (langsamer in ganz gefüllten, dicht verschlossenen

Analysenröhrchen) in gelbes, nahezu analysenreines Trinitrotritylperoxid 27, Smp. 207-210°, Lit. [47]: 208-210°.

$C_{38}H_{24}O_{14}N_6$	Ber.: 57,87% C 3,07% H
(788,65)	Gef.: 58,31% C 3,62% H

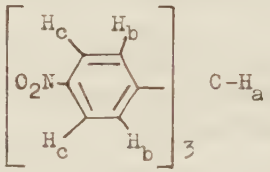
Aus dem Filtrat wurde durch Einengen am Rotationsverdampfer eine blassgelbe Substanz erhalten, welche nach Umkristallisieren aus Chloroform/Aether als Tritylperoxid (Smp. 185-186°, Lit. [42]: 186°) identifiziert wurde.

NMR-Spektren von Trinitrotritylperoxid 27 und Trinitrotritan 4c: (Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid-d_6)



27

H_b und H_c:
AB-Quartett, H_b: 7,60 ppm,
H_c: 8,34 ppm, J_{bc} = 9,5 cps



4c

H_b und H_c:
AB-Quartett, H_b: 7,60 ppm,
H_c: 8,34 ppm, J_{bc} = 10 cps
H_a: 6,40 ppm Singlett

Unter leicht abgeänderten Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel abs. Tetrahydrofuran, abs. Aether oder abs. Benzol, sowie NaH zur Herstellung des Trinitrotriphenylmethids 7c) entstand nach Luftzutritt an Stelle des Trinitrotrityl-Radikals 8c oder seines Oxydationsprodukts Trinitrotriphenylmethylperoxid 27 Tris-(p-nitrophenyl)-carbinol 25, welches durch Smp. (188-191°; Lit. [44] 190-191°) und

IR-Spektrum identifiziert wurde. (IR in $CHCl_3$: $\bar{\nu}_{OH}$ = 3580 cm^{-1}, 3320 cm^{-1} breit; $\bar{\nu}$ Benzolring 1600 cm^{-1}; $\bar{\nu}_{Ar-NO_2}$ = 1525 cm^{-1} 1350 cm^{-1} und 845 cm^{-1}). Vgl. hierzu Seite 24 .

Versuch zur Oxydation von Natrium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid (7b) zum Tris-(2,4-dinitrophenyl)-methyl-Radikal (8b): Eine Lösung von 514,3 mg (1 mMol) Hexanitrotritan 4b in 50 ml Dimethylformamid wurde mit der äquivalenten Menge 0,1 N Natronlauge versetzt, und die Lösung nach Zugabe von 329,3 mg (1 mMol) Kaliumhexacyanoferrat-(III) in 10 ml Wasser über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. (Vgl. hierzu [83]). Eine Probe des Reaktionsgemisches gab nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Zugabe von Eisen-(III)-chlorid-Lösung keine Reaktion auf $Fe(CN)_6^{-4}$-Ionen, somit ist also das Salz 7b unter diesen Bedingungen oxydationsbeständig. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wurde Ausgangsmaterial erhalten.

Reaktion von Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid (32) mit Tetrahydrofuran: 99,4 mg (0,19 mMol) MA^+ HNT^- 32 wurden mit 100 ml abs. Tetrahydrofuran 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen am Rotationsverdampfer und Trocknen im Vakuum blieb ein olivgrünes Oel zurück, das sich bald braun färbte. Auch bei - 60° konnte es nicht zur Kristallisation gebracht werden. Nach dem Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G; Fliessmittel 100% Chloroform und tert.-Butylalkohol/Wasser = 4 : 1 (v/v)) besteht es aus mehr als 4 Komponenten, welche nicht weiter untersucht wurden.

b) Vollorganische Salze des Cyanoforms (40a)

Monobrommalonitril (47): Die Substanz wurde in Anlehnung an das von L. Ramberg und S. Widequist [70] beschriebene Verfahren aus Dibrommalonitril 48a und Malonitril hergestellt. Zu 13,33 g (0,212 Mol) frisch destilliertem Malonitril (FLUKA) in 120 ml dest. Wasser wurden unter Eiskühlung und Rühren während 6,5 Stunden 20,4 ml Brom zugetropft. Nach jedem Bromzusatz wurde gewartet, bis die wässrige und die ölige Phase sich möglichst weitgehend entfärbt hatten. Nach Zugabe der gesamten Brom-Menge war die organische Phase hellrot, die wässrige Phase gelblich gefärbt. Es wurde nach Zusatz von 13,33 g (0,212 Mol) Malonitril über Nacht unter Eiskühlung weitergerührt. Der weisse Niederschlag wurde abgenutscht, dreimal mit wenig kaltem Wasser gewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet. Mutterlauge und Waschwasser wurden vereinigt und dreimal mit je 50 ml Aether extrahiert. Die Aetherlösungen wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedampft. Das zurückbleibende, stechend riechende Oel kristallisierte nach einigen Tagen spontan zu farblosen Plättchen. Die gesamte Substanz wurde aus Aether/Petroläther oder aus Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, Smp. 62-67° (Lit.: [70] 65,1-65,5°, [69] 65-66°). Ausbeute: 49,0 g (84%, Lit.[70]: 82-85%) Die Substanz kann bei - 15° längere Zeit aufbewahrt werden. Bei höherer Temperatur tritt rasch Zersetzung ein. IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu}_{C-H}$ = 2860 cm^{-1}, $\bar{\nu}_{CN}$ = 2200 cm^{-1}; 1270, 1070, 1020, 915, 890 cm^{-1}.

NMR ($CDCl_3$): Singlett bei 5,19 ppm.

Dibrommalonitril-KBr-Komplex (48b) wurde nach "Organic Synthesis" [74] in 85% (Lit.: 85-90%) Ausbeute hergestellt.

Kalium-tricyanmethid (39) Die Herstellung erfolgte nach der Vorschrift von S. Trofimenko et al. [71] durch Umsetzung von Dibrommalonitril-KBr-Komplex 48b mit Kaliumcyanid in 1,2-Dimethoxyäthan. Aus 52 g (0,8 Mol) KCN in 425 ml 1,2-Dimethoxyäthan und 101,5 g (0,4 Mol) Dibrommalonitril-KBr-Komplex wurden nach zweimaliger Umkristallisierung aus Aethanol (Aktivkohle, Celite) 45 g (87%, Lit. [71] 85%) reines Kalium-tricyanmethid erhalten. Smp.>300°, IR (KBr): $\bar{\nu}_{CN}$ = 2180 cm^{-1}; 1260 cm^{-1} (Lit. [84]: 2175 cm^{-1}, 1250 cm^{-1}).

C_4N_3K	Ber.:	37,19% C	0,00% H	32,53% N
(129,17)	Gef.:	37,49% C	0,00% H	32,63% N

Guanidinium-tricyanmethid (43) Eine Lösung von 2,868 g (30 mMol) Guanidinhydrochlorid 41 (FLUKA puriss.) in 150 ml abs. Aethanol wurde während ca. 10 min. unter Rühren zu einer Lösung von 3,876 g (30 mMol) Kalium-tricyanmethid 39 zugetropft. Schon wenige Sekunden nach Zugabe der ersten Tropfen beginnt KCl auszufallen. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wurde am Rotationsverdampfer eingeengt, das dabei ausfallende KCl wiederum abgetrennt, und die Mutterlauge zur Trockne eingedampft. Das als Rückstand erhaltene Guanidinium-tricyanmethid 43 wurde mehrfach aus wenig Aceton/Chloroform und aus Essigester/Chloroform umkristallisiert. Ausbeute: 3,2 g (71% d. Th.) vom Smp. 116-124°; . NMR-Spektrum in Aceton-d_6: Ein Singlett bei 6,94 ppm $(H_2N)_3C^+ \ ^-C(CN)_3$.

Tert.-Butylammonium-tricyanmethid (45) (Ausbeute 95% vom Smp. 192-195° zers., nach Umkristallisieren aus 1,2-Dimethoxyäthan/Chloroform unverändert; (Lit. [71]) 88%, Smp. 192-197°, nach Umkristallisieren 197-199° zers.) und Triäthylammonium-tricyanmethid 44 (gelbbraunes Oel, bei 150°/0,05 Torr weder im Kugelrohr noch im Molekularkolben destillierbar; Lit. [71]:ebenfalls Oel) wurden auf dieselbe Weise wie Guanidinium-tricyanmethid 39 hergestellt. NMR-Spektrum von 45 in Aceton-d_6: Singlett bei 1,50 ppm (3 CH_3) und Singlett bei 7,42 ppm ($-\overset{+}{N}H_3$).

Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid (42) Beim Vereinigen einer Lösung von 408 mg (1 mMol) Kristallviolett-Chlorid 6b ($X^- = Cl^-$) in 50 ml dest. Wasser mit einer Lösung von 130 mg (1 mMol) Kaliumtricyanmethid 39 in 10 ml dest. Wasser entsteht sofort ein dunkler Niederschlag. Der Niederschlag wird von der überstehenden, nahezu farblosen Lösung abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Natriumhexanitrocobaltat [85] keine Reaktion mehr gibt, getrocknet und aus Chloroform/Aether umkristallisiert. Es resultieren 392 mg (85%) 42. Die feste Substanz gleicht Kristallviolett-Chlorid; im Gegensatz zu diesem ist sie jedoch in Wasser unlöslich.

8.2. Spektroskopische Untersuchungen

Aus den in Kapitel 5 erwähnten Gründen wurden die Elektronenspektren von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 9a (KV^+ HNT^-) und von Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenylcarbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid 32 (MA^+ HNT^-) eingehend untersucht.

Die Spektren in Acetonitril sind auf Seite 43 abgebildet. Da die beobachteten Lösungsmittel-Einflüsse allgemein gering waren, werden für die anderen Lösungsmittel nur die Lagen der beiden längstwelligen Absorptionsbanden und in einigen Fällen die dazugehörenden Extinktionskoeffizienten angegeben *). (Zur Fehlergrenze der λ_{max}-Bestimmungen vgl. S. 57)

TABELLE 4 : Langwelligste Absorptionsbanden von KV^+ HNT^- 9a :*)

Lösungsmittel	λ_{max} (nm)	lg ε	λ_{max} (nm)	lg ε
Aethanol	592	4,90	722	4,29
Acetonitril	584	5,13	715	4,29
Aceton	586	4,99	713	4,35
Chloroform	578		740	
Benzol	587		740	

*) Die Bande bei ca. 590 nm ist die "x-Bande" des Kristallviolett-Kations [61]; die Bande bei ca. 710 nm ist die langwelligste Absorptionsbande des Hexanitrotriphenylmethid-Ions 7b.

TABELLE 5 : Längstwellige Absorptionsbanden von MA^+ HNT^- 32 : *)

Lösungsmittel	λ_{max} (nm)	lgε	λ_{max} (nm)	lgε
Aethanol	625	4,62	700	4,27
Acetonitril	613	4,99	707	4,30
Dimethylformamid	**)	**)	720	4,55
Aceton	616	4,91	710	4,36
Chloroform	615	4,85	750	4,24
Essigester	620	4,83	710	4,34
Benzol	626		745	
Aethanol/Wasser	615	4,68	700	4,05
Aceton/Wasser	615	1,87	710	4,36
Cyclohexan/Aceton[a)]	615	4,46	710	3,99

*) Die Bande bei ca. 620 nm ist die "x-Bande" des Malachitgrün-Kations 6c [61]; die Bande bei ca. 710 nm ist die langwelligste Absorptionsbande des Hexanitrotriphenyl-methid-Ions 7b.

**) Extinktion bei 620 nm nimmt ab, vermutlich wegen Koordination des Lösungsmittels gemäss Gleichung (37).

(37) $Ar_3C^+ + O{=}CHN(CH_3)_2 \longrightarrow Ar_3C{-}\ddot{O}{-}\overset{+}{C}\begin{matrix} H \\ \ddot{N}(CH_3)_2 \end{matrix}$ (mesomer)

a) vgl. Seite 41/42

Wie die Tabelle 8 zeigt, sind die Lösungsmittel-Einflüsse auf die Lichtabsorption von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid 42 gering. In der Tabelle 8 sind jeweils die Absorptionsmaxima der längstwelligen Bande des Tricyanmethid-Ions 39 (bei ca. 210 nm) und der längstwelligen Bande des Kristallviolett-Kations 6b (bei ca. 585 nm) angegeben.

TABELLE 8 : Lösungsmittel-Einflüsse auf die Absorption von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid 42

Lösungsmittel	λ_{max}	λ_{max}
Methanol	208	582
Aethanol	209	584
i-Prophylalkohol	208	584
Acetonitril	208	584
Chloroform	-	582

Das Absorptionsmaximum des Guanidinium-Ions 41 ($\lambda_{max}^{H_2O}$ = 188,5 nm, lg ε = 4,05) ist in den meisten Lösungsmitteln nicht messbar; die λ_{max}-Werte des Anions von Guanidinium-tricyanmethid 43 entsprechen denjenigen des Anions in Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid 42.

8.3. Leitfähigkeitsmessungen

Apparatur: Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Leitfähigkeitsmessgerät Modell "LBR" der Firma WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim/Obb.) ausgeführt. Als Messzellen dienten zylindrische Glaskolben von 30 ml Volumen, die mit einem die Elektroden tragenden Schliffzapfen verschlossen wurden. Die Elektroden (Hersteller: WTW; geliefert durch Fa. GERBER, Zürich) bestanden aus zwei ca. 60 mm^2 grossen Pt-Platten mit einem Abstand von ca. 6 mm, Widerstandskapazität nach Angabe des Herstellers C = 0,57 cm^{-1}. Im folgenden werden die mit dieser Elektrode gemessenen Leitfähigkeiten L (Ohm^{-1}) angegeben. (Die spezifischen Leitfähigkeiten $\varkappa$ ($Ohm^{-1} . cm^{-1}$) können hieraus durch Multiplikation mit der Widerstandskapazität C berechnet werden). Der verwendete Wasserthermostat (COLORA, Lorch/Württ.) besass eine Genauigkeit von $\pm$ 0,1°. Messfrequenz allgemein für $L > 10^{-5}$ Ohm^{-1} 3 kHz, für $L < 10^{-5}$ Ohm^{-1} 50 Hz.

Lösungsmittel: Aceton und Acetonitril wurden über Molekularsieb MERCK 4 Å getrocknet, aus Chloroform wurde der Alkohol nach [86] entfernt. Benzol wurde über Natrium getrocknet, Nitrobenzol FLUKA puriss. wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Leitfähigkeiten L der reinen Lösungsmittel in Ohm^{-1}:

Aceton	$3,2 . 10^{-7}$
Benzol	$< 10^{-8}$
Acetonitril	$6,7 . 10^{-7}$
Chloroform	$6,0 . 10^{-8}$
Nitrobenzol	$2,0 . 10^{-7}$

TABELLE 6: Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von Tris-(p-Dimethylaminophenyl)-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid (9a).

	L (Ohm $^{-1}$)			
c_{rel} *)	Aceton a)	Acetonitril b)	Nitrobenzol c)	Chloroform d)
1	$1{,}72 \cdot 10^{-4}$	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$	$6{,}75 \cdot 10^{-5}$	$1{,}18 \cdot 10^{-5}$
0,80	$1{,}47 \cdot 10^{-4}$	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	$5{,}55 \cdot 10^{-5}$	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$
0,67		$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	$4{,}75 \cdot 10^{-5}$	$8{,}85 \cdot 10^{-6}$
0,50	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$7{,}85 \cdot 10^{-5}$	$3{,}58 \cdot 10^{-5}$	$7{,}40 \cdot 10^{-6}$
0,40	$8{,}15 \cdot 10^{-5}$	$6{,}30 \cdot 10^{-5}$	$2{,}90 \cdot 10^{-5}$	$6{,}30 \cdot 10^{-6}$
0,33		$5{,}20 \cdot 10^{-5}$	$2{,}48 \cdot 10^{-5}$	$5{,}50 \cdot 10^{-6}$
0,25		$4{,}30 \cdot 10^{-5}$	$1{,}95 \cdot 10^{-5}$	$4{,}55 \cdot 10^{-6}$
0,20	$4{,}46 \cdot 10^{-5}$	$3{,}18 \cdot 10^{-5}$	$1{,}45 \cdot 10^{-5}$	$3{,}85 \cdot 10^{-6}$
0,118		$1{,}92 \cdot 10^{-5}$		$2{,}70 \cdot 10^{-6}$
0,10	$2{,}40 \cdot 10^{-5}$			
0,091		$1{,}50 \cdot 10^{-5}$		$2{,}30 \cdot 10^{-6}$
0,074		$1{,}18 \cdot 10^{-5}$		$2{,}00 \cdot 10^{-6}$
0,063		$1{,}00 \cdot 10^{-5}$		$1{,}80 \cdot 10^{-6}$
0,048		$8{,}25 \cdot 10^{-6}$		$1{,}50 \cdot 10^{-6}$
0,038		$6{,}80 \cdot 10^{-6}$		$1{,}25 \cdot 10^{-6}$

a) Werte nach M. Rebek [13], Stammlösung $c_{rel} = 1$ 1/400 M
Temp.: 18 °

b) Stammlösung: $c_{rel} = 1$ $1{,}09 \cdot 10^{-3}$ M (48,2 mg/50 ml),
Temp.: 25,3 °

c) Stammlösung: $c_{rel} = 1$ $2{,}72 \cdot 10^{-3}$ M (120,6 mg/50 ml),
Temp.: 25,3 °

d) Stammlösung: $c_{rel} = 1$ $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ M (44,0 mg/50 ml),
Temp.: 25,2°

*) c_{rel} = relative Konzentration

Eine Lösung von 81,3 mg 9a in 50 ml abs. Benzol besitzt keine nachweisbare Leitfähigkeit, d. h. $L < 10^{-8}$ Ohm $^{-1}$.

TABELLE 7: Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-carbenium-tris-(2,4-dinitrophenyl)-methid (32).

	L (Ohm^{-1})		
c_{rel} *)	Aceton	Acetonitril	Nitrobenzol
1	$2{,}58 \cdot 10^{-4}$	$1{,}65 \cdot 10^{-4}$	$5{,}50 \cdot 10^{-5}$
0,80	$2{,}10 \cdot 10^{-4}$	$1{,}30 \cdot 10^{-4}$	$4{,}50 \cdot 10^{-5}$
0,67	$1{,}78 \cdot 10^{-4}$	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	$3{,}70 \cdot 10^{-5}$
0,50	$1{,}32 \cdot 10^{-4}$	$8{,}15 \cdot 10^{-5}$	$2{,}80 \cdot 10^{-5}$
0,40	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$	$6{,}60 \cdot 10^{-5}$	$2{,}25 \cdot 10^{-5}$
0,33	$7{,}10 \cdot 10^{-5}$	$4{,}35 \cdot 10^{-5}$	$1{,}45 \cdot 10^{-5}$
0,20	$5{,}75 \cdot 10^{-5}$	$3{,}50 \cdot 10^{-5}$	$1{,}15 \cdot 10^{-5}$
0,10	$2{,}60 \cdot 10^{-5}$	$1{,}55 \cdot 10^{-5}$	$5{,}65 \cdot 10^{-6}$

Stammlösungen $c_{rel} = 1$: Aceton $2{,}31 \cdot 10^{-3}$ M (97,4 mg/50 ml)

Acetonitril $1{,}59 \cdot 10^{-3}$ M (66,9 mg/50 ml)

Nitrobenzol $2{,}68 \cdot 10^{-3}$ M (113,2 mg/50 ml)

Messtemperatur: 26,2°

Eine Lösung von 50,3 mg Ma^{+} HNT^{-} 32 in 50 ml abs. Benzol besitzt keine nachweisbare Leitfähigkeit, d. h. $L < 10^{-8}$ Ohm^{-1}.

---

*) c_{rel} = relative Konzentration

Die Leitfähigkeit des Salzes Guanidinium-tricyanmethid 43 ist in Konzentrationen der Grössenordnung 10^{-3} M in den Lösungsmitteln Aethanol, Acetonitril und Aceton der stöchiometrischen Konzentration proportional; dasselbe gilt für ca. 10^{-3} M Lösungen von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid 42 in Aceton, Acetonitril, Nitrobenzol und Chloroform. Die Messwerte sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengestellt.

TABELLE 9: Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von Lösungen von Guanidinium-tricyanmethid 43:

	L (Ohm^{-1})		
c_{rel}	Aethanol	Acetonitril	Aceton
1	$3{,}62 \cdot 10^{-4}$	$1{,}38 \cdot 10^{-3}$	$2{,}25 \cdot 10^{-3}$
0,80	$2{,}93 \cdot 10^{-4}$	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	$1{,}85 \cdot 10^{-3}$
0,67	$2.45 \cdot 10^{-4}$	$9{,}67 \cdot 10^{-4}$	$1{,}60 \cdot 10^{-3}$
0,50	$1{,}86 \cdot 10^{-4}$	$7{,}36 \cdot 10^{-4}$	$1{,}22 \cdot 10^{-3}$
0,40	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$	$5{,}98 \cdot 10^{-4}$	$1{,}00 \cdot 10^{-3}$
0,33	$1{,}27 \cdot 10^{-4}$	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	$8{,}89 \cdot 10^{-4}$
0,20	$7{,}98 \cdot 10^{-5}$	$3{,}08 \cdot 10^{-4}$	$5{,}95 \cdot 10^{-4}$
0,10	$4{,}75 \cdot 10^{-5}$	$1{,}52 \cdot 10^{-4}$	$3{,}90 \cdot 10^{-4}$

Stammlösung: $c_{rel} = 1$: Aethanol $5{,}28 \cdot 10^{-3}$ M (39,8 mg/50 ml)
Acetonitril $4{,}95 \cdot 10^{-3}$ M (37,3 mg/50 ml)
Aceton $9{,}45 \cdot 10^{-3}$ M (71,2 mg/50 ml)

Messtemperatur: 23,80 °

TABELLE 10: Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von Lösungen von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbenium-tricyanmethid 42:

	L (Ohm^{-1})			
c_{rel}	Aceton	Acetonitril	Nitrobenzol	Chloroform
1	$4{,}21 \cdot 10^{-4}$	$4{,}63 \cdot 10^{-4}$	$8{,}65 \cdot 10^{-5}$	$1{,}79 \cdot 10^{-5}$
0,80	$3{,}41 \cdot 10^{-4}$	$3{,}74 \cdot 10^{-4}$	$6{,}98 \cdot 10^{-5}$	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$
0,67	$2{,}90 \cdot 10^{-4}$	$3{,}15 \cdot 10^{-4}$	$5{,}84 \cdot 10^{-5}$	$1{,}26 \cdot 10^{-5}$
0,50	$2{,}22 \cdot 10^{-4}$	$2{,}40 \cdot 10^{-4}$	$4{,}42 \cdot 10^{-5}$	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$
0,40	$1{,}78 \cdot 10^{-4}$	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$	$3{,}58 \cdot 10^{-5}$	$8{,}88 \cdot 10^{-6}$
0,33	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$	$1{,}63 \cdot 10^{-4}$	$3{,}00 \cdot 10^{-5}$	$7{,}86 \cdot 10^{-6}$
0,20	$9{,}55 \cdot 10^{-5}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$1{,}80 \cdot 10^{-5}$	$5{,}60 \cdot 10^{-6}$
0,10	$5{,}20 \cdot 10^{-5}$	$5{,}40 \cdot 10^{-5}$	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$	$4{,}20 \cdot 10^{-6}$

Stammlösungen $c_{rel} = 1$: Aceton $1{,}87 \cdot 10^{-3}$ M (43,2 mg/50 ml)

Acetonitril $1{,}93 \cdot 10^{-3}$ M (44,6 mg/50 ml)

Nitrobenzol $1{,}92 \cdot 10^{-3}$ M (44,3 mg/50 ml)

Chloroform $2{,}18 \cdot 10^{-3}$ M (50,2 mg/50 ml)

Messtemperatur: $24{,}30^{\circ}$

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Bildung und Stabilität unsymmetrisch substituierter Hexaarylaethane vom Typus 1 untersucht. Durch Umsetzung von Tris-(p-dimethylaminophenyl)-carbinol (Kristallviolett-Carbinolbase) und Tris-(2,4-dinitrophenyl)-methan (Hexanitrotritan) in Dimethylformamid entsteht unter Abspaltung von Wasser das tiefgefärbte Salz 9a. Analoge Umsetzung von Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-carbinol (Malachitgrün-Carbinolbase) und Hexanitrotritan liefert das Salz 32.

$Ar_3C\text{-}CAr'_3$ (1) $\qquad$ $Ar_3C^+\ ^-CAr'_3$ (9a, 32, 33, 34)

9a Ar = $(p\text{-}Me_2NC_6H_4)_3C^+$; $\quad$ Ar' = $(2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3)C^-$

32 Ar = $(p\text{-}Me_2NC_6H_4)_2(C_6H_5)C^+$; Ar' = $(2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3)C^-$

33 Ar = $(p\text{-}Me_2NC_6H_4)_3C^+$; $\quad$ Ar' = $(p\text{-}NO_2C_6H_4)_3C^-$

34 Ar = $(C_6H_5)_3C^+$; $\quad$ Ar' = $(p\text{-}NO_2C_6H_4)_3C^-$

Auf Grund der Lichtabsorption liegen die Verbindungen 9a und 32 in allen Lösungsmitteln als Salze vor und zeigen keine Tendenz zur Bildung kovalenter unsymmetrischer Hexaarylaethane 1. Aus Messungen der Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln geht hervor, dass in Benzol Ionenpaare, in polareren Lösungsmitteln wie Aethanol und Aceton dissoziierte Ionen vorliegen. Die Spektren der Salze setzen sich additiv aus den Spektren der entsprechenden organischen Ionen zusammen.

Durch Umsetzung von Kristallviolett-Salzen mit dem Natriumsalz von Tris-(p-nitrotriphenyl)-methan 4c in aprotischen Lösungsmitteln unter Luftabschluss entsteht vorübergehend das entsprechende voll-organische Salz 33. Dieses wird durch Wasser sofort unter Rückbildung von 4c hydrolysiert.

$(p\text{-}NO_2C_6H_4)_3CH$ $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ $(p\text{-}NO_2C_6H_4)_3C^{\cdot}$ $Ar_3C^{+}\ {}^{-}C(CN)_3$

4c 8a 8c 42

Die Reaktion des Natriumsalzes von 4c mit Triphenylmethylbromid liefert das Salz 34, das sofort in Triphenylmethylradikal 8a und Tris-(p-nitrophenyl)-methylradikal 8c übergeht. Die Radikalbildung folgt aus der Isolierung der entsprechenden Peroxide.

Während also die stark unsymmetrisch substituierten Hexaaryläthane 9a und 32 relativ beständige voll-organische Salze bilden, neigen die weniger unsymmetrischen Vertreter 33 und 34 zur Hydrolyse oder zum Zerfall in Radikale.

Als anionische Komponenten eignen sich also nur solche C-H-acide Verbindungen, welche in Wasser beständige Alkalisalze liefern. So entsteht durch Umsetzung von Kristallviolett-Chlorid mit dem Kaliumsalz von Cyanoform ($HC(CN)_3$) das stabile voll-organische Salz 42.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) M. Gomberg, Chem. Ber. 33, 3150 (1900); J. Amer. Chem. Soc. 22, 757 (1900); ibid. 36, 1144 (1914)

2) vgl. z. B.
   a) J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, 2. Aufl. (Stuttgart 1966), 18. Kapitel;
   b) E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, 2. Aufl. (Weinheim 1964), Kap. 16;
   c) H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl. (Weinheim 1964), S. 442-469;
   d) W. A. Waters, The Chemistry of Free Radicals, (Oxford 1948), Kap. III
   e) G. W. Wheland, Advanced Organic Chemistry, 3. Aufl. (New York, 1960), S. 731
   f) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, 1. Band, 8. Aufl. (Leipzig, 1956), S. 157

3) a) K. Ziegler, Angew. Chem. 61, 168 (1949)
   b) E. Müller, Angew. Chem. 64, 233 (1952)
   c) W. Theilacker, Angew. Chem. 69, 322 (1957)

4) siehe z. B. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed. (Itaca, N. Y., 1960), S. 80

5) a) P. Walden, Z. Phys. Chem. 43, 443 (1903)
   b) D. Voigt, Bull. Soc. Chim. France 1949, 679
   c) vgl. auch W. A. Waters, Zitat 2d), S. 35

6) a) H. P. Leftin und N. N. Lichtin, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2593 (1954)
   b) N. N. Lichtin, Progr. Phys. Org. Chem., Vol. 1, S. 97 (1963)

7) a) R. W. Taft u. L. D. McKeever, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4544 (1966)
   b) R. W. Taft u. E. D. Jenson, ibid. 86, 116 (1964)

8) E. M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3267 (1958)
9) vgl. Z. B. H. A. Staab, Zitat 2c), S. 60
10) C. S. Marvel u. Ch. M. Himel, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2227 (1942)
11) T.-L. Chu u. S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4462 (1951)
12) a) H. Wieland, Chem. Ber. 48, 1094 (1915)
b) vgl. auch J. Hine, Zitat 2a), S. 423
13) M. Rebek, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 3, 155 (1931); Glasnik chemiskog drustva kraljevine Jugoslavije (Bull. Soc. Chim. roy. Yougoslav.) 4, 79, 83 (1933)
14) a) Pure and Applied Chem. 11, 59-67 (1965)
b) D. J. Cram u. G. S. Hammond, Organic Chemistry, 2nd ed. (New York, 1964), S. 770
c) J. J. Jennen, Chimia 20, 309 (1966)
15) W. E. Bachmann, J. Org. Chem. 1, 372 (1937); J. Amer. Cehm. Soc. 55, 2135 (1933)
16) a) J. Schmidlin, Chem. Ber. 41, 423 (1908)
b) M. Gomberg u. W. E. Bachmann, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2455 (1930)
17) H. G. Lewis u. E. D. Owen, Chem. Comm. 1966, 216
18) W. Schlenk u. A. Herzenstein, Chem. Ber. 43, 3545 (1910)
19) siehe z. B. H. A. Staab, Zitat 2c), Kap. 3.3.
20) S. Winstein et al., Tetr. Letters 1964, 2033
21) E. S. Gould, Zitat 2b), S. 457
22) O. Neunhoeffer u. W. Weigel, Naturwiss. 43, 447 (1956)
23) a) G. Buttgereit u. G. Scheibe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 301 (1965)
b) Diss. G. Buttgereit, TH München, 1964
24) E. Kwiatkowski, Roczniki Chemii (Warszawa) 40, 177, 981 (1966)

25) vgl. G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, (Berlin 1961)

26) D. Tobin et al., Chem. Abstr. 53, 12233a (1959)

27) J. Lifschitz, Chem. Ber. 52, 1919 (1919)

28) A. Baeyer u. V. Villiger, Chem. Ber. 37, 2875 (1904)

29) S. R. Adisesh, Diss. Abs. 27 B, 122 (1966)

30) R. Wizinger, Chimia, 15, 89 (1961)

31) H. A. Staab, Zitat 2c), S. 332

32) R. S. Stearns u. G. W. Wheland, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2025 (1947)

33) N. C. Deno, J. Amer, Chem. Soc. 74, 2039 (1952)

34) K. Bowden u. R. Stewart, Tetrahedron 21, 261 (1965)

35) A. Streitwieser jr. u. J. H. Hammons, Progr. Phys. Org. Chem., Vol. 3, S. 55 (1965)

36) J. M. Korenman et al., Trudy po Khim. i Khim. Tekhnol. 3, 284 (1960); zitiert nach Chem. Abstr. 55, 26827b (1961)

37) J. C. Turgeon u. V. K. LaMer, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5988 (1952)

38) M. Th. Jones u. S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4269 (1962)

39) J. D. Margerum et al., J. Phys. Chem. 66, 2434 (1962)

40) E. F. Caldin u. J. C. Trickett, Trans. Faraday Soc. 49, 772 (1953)

41) A. Hantzsch u. F. Hein, Chem. Ber. 52, 495 (1919)

42) K. Ziegler u. E. Boye, Liebigs Annalen, 458, 248 (1927)

43) G. A. Russell u. E. G. Janzen, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4153 (1962)

44) M. F. Hawthorne u. G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2549 (1955)

45) F. L. Allen u. S. Sudgen, J. Chem. Soc. 1936, 440

46) vgl. Z. B. M. F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5739 (1955) und Zitat 51)

47) R. Binaghi, Gazz. Chim. Ital. 53, 879 (1923)

48) E. Weitz et al., Chem. Ber. 85, 878 (1952)

49) J. B. Conant u. N. M. Bigelow, J. Amer. Chem. Soc. 53, 676 (1931)

50) H. Wieland, Chem. Ber. 55, 1820 (1922)

51) F. W. Heineken u. F. M. Schimel, Archives des Sciences, 10, fasc. spécial, S. 93, Genève 1957

52) A. Baeyer u. V. Villiger, Chem. Ber. 36, 2779 (1903)

53) Kristallviolett p. a. FLUKA; Malachitgrün p. a. MERCK

54) M. Rebek u. M. K. Semlitsch, Mh. Chem. 92, 214 (1961)

55) E. Strohl u. M. Rebek, Oesterr. Chem.-Z. 65, 116 (1964)

56) a) J. Lifschitz, Chem. Ber. 52, 1919 (1919)
b) J. Lifschitz u. Ch. L. Jaffé, Z. Phys. Chem. 97, 426 (1921)

57) a) V. Villiger u. E. Kopetschni, Chem. Ber. 45, 2916, 2919 (1912)
b) A. Kovache, Ann. Chim. 10 (IX), 247 (1918)
c) G. N. Lewis et al., J. Amer. Chem. Soc. 64, 1782 (1942)

58) H. Gilman u. R. G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1243 (1940); (Vgl. Org. Reactions, VIII, 286)

59) a) H. H. Jaffé u. M. Orchin, Theory and Applications of UV Spectroscopy, (New York 1962), S. 458
b) H. A. Staab, Zitat 2c), S. 387 u. 640

60) Zusammenfassung bei Ch. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965)

61) L. N. Ferguson, Chem. Rev. 43, 385 (1948)

62) W. R. Longworth u. C. R. Mason, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1164

63) N. N. Lichtin u. P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5530 (1951)

64) vgl. z. B. W. Kuhn, Physikal, Chemie, (Basel 1947), S. 190

65) R. Breslow u. H. W. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2200 (1965)

66) K. Friedrich, Angew. Chem. 78, 449 (1966)

67) N. E. Alexandrou, J. Org. Chem. 30, 1335 (1965)

68) Uebersichten: a) "Cyankohlenstoff-Chemie" allgemein: T. L. Cairns u. B. C. McKinsick, Angew. Chem. 73, 520 (1961);
b) Cyankohlenstoff-Säuren: W. J. Middleton et al., J. Amer. Chem. Soc. 80, 2795 (1958)

69) E. Cox u. A. Fontaine, Bull. Soc. Chim. France, 1954, 948

70) L. Ramberg u. S. Widequist, Arkiv Kemi, Mineralogi, Geol. 12 A, N^{o} 22 (1937)

71) S. Trofimenko et al., J. Org. Chem. 27, 433 (1962)

72) R. H. Boyd, J. Phys. Chem. 67, 737 (1963)

73) S. Trofimenko, zitiert bei 72) (S. 742)

74) Org. Synth. 39, 64 (1959)

75) Zur Begriffsbestimmung siehe z. B. K. Doerffel, Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen (Berlin, 1962), S. 4 (oder Z. analyt. Chem., 185, 4 (1962)

76) A. I. Vogel, A Text-Book of Practical Organic Chemistry, 3rd ed. (London, 1956), S. 523

77) a) E. u. O. Fischer, Liebigs Annalen, 194, 254 (1878)
b) P. J. Montagne, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 24, 125 (1905)
c) A. Hantzsch u. F. Hein, Zitat 41)

d) J. B. Shoesmith et al., J. Chem. Soc. 1927, 2227
e) E. F. Caldin u. J. C. Trickett, Zitat 40)

78) vgl. Z. B. H. Normant u. T. Cuvigny, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 1867

79) E. C. Corey, J. Amer, Chem. Soc. 84, 866 (1962); vgl. auch C. Agami, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 1021

80) vgl. R. Cigén, Acta Chem. Scand., 12, 1456 (1958)

81) siehe z. B. H. A. Staab, Zitat 2c), S. 641

82) W. B. Smith u. P. S. Rao, J. Org. Chem., 26, 254 (1961)

83) vgl. R. Kun et al., Liebigs Annalen, 654, 69 (1962)

84) D. A. Long et al., Nature, 1962, 371

85) siehe z. B. A. Pflugmacher, Qualitative Schnellanalyse der Kationen und Anionen nach G. Charlot, 3. Aufl. (Berlin, 1962), S. 62

86) E. Hardegger, Einführung in das Organisch-chemische Praktikum, 2. Aufl. (Zürich, 1958), S. 47

Curriculum vitae

Am 18. März 1942 wurde ich, Albrecht Wilhelm Friederang, als Sohn des Richters Wilhelm Friederang und seiner Frau Lina, geb. Schmidt, in Singen a. H. (Deutschland) geboren. Von 1948 bis 1952 besuchte ich die Volksschule in Singen a. H. und Waldshut, anschliessend das Gymnasium Waldshut und ab 1954 das altsprachliche Heinrich Suso-Gymnasium in Konstanz, wo ich im Frühjahr 1961 das Abitur bestand.

Im Sommersemester 1961 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann mit dem Studium der Chemie. Im Herbst 1962 legte ich das erste Vordiplom (Mathematik, anorganische Chemie und organische Chemie) ab. Das zweite Vordiplom (Physik und Mineralogie) bestand ich im Frühjahr 1964. Das Diplom für Chemie wurde mir am 2. November 1964 erteilt. Ende November 1964 begann ich die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. A. Grob.

Meine Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten:

E. Baumgartner, P. Bearth, M. Brenner, P. Buchner, P. Diehl, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. A. Grob, F. Grün, P. Hemmerich, P. Huber, W. Jenny, W. Kuhn, H. Labhart, A. Marxer, E. Miescher, R. Müller, B. Prijs, T. Reichstein, P. Schiess, Ch. Tamm, M. Thürkauf, E. Wenk und R. Wizinger.